

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Ingeniería Química



**CARACTERIZACIÓN Y ELIMINACIÓN DE LA
MATERIA DISUELTA Y COLOIDAL EN LA
FABRICACIÓN DE PAPEL RECICLADO.**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

D. Rubén Miranda Carreño

Bajo la dirección de la doctora

Dra. Dña. Ángeles Blanco Suárez

Madrid, 2009

- **ISBN: 978-84-692-5059-4**

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA**



**CARACTERIZACIÓN Y ELIMINACIÓN DE LA
MATERIA DISUELTA Y COLOIDAL EN LA
FABRICACIÓN DE PAPEL RECICLADO**

MEMORIA

**Que para optar al grado de Doctor
por la Universidad Complutense de Madrid presenta**

D. Rubén Miranda Carreño

2008

ÁNGELES BLANCO SUÁREZ, PROFESORA TITULAR DEL DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA DE LA FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS DE LA UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

INFORMA

Que el trabajo de investigación titulado "CARACTERIZACIÓN Y ELIMINACIÓN DE LA MATERIA DISUELTA Y COLOIDAL EN LA FABRICACIÓN DE PAPEL RECICLADO", ha sido realizado bajo su dirección en el Departamento de Ingeniería Química, dentro de los proyectos del Grupo de Investigación de Celulosa y Papel de la Universidad Complutense de Madrid y constituye la memoria que presenta D. Rubén Miranda Carreño, para optar al Grado de Doctor.

Y para que conste a los efectos oportunos, firma la presente, en Madrid a 17 de de octubre de 2008.

RESUMEN

La creciente utilización del papel recuperado como materia prima para la fabricación de papel implica la necesidad de extender los límites actuales del reciclado de papel. En este sentido, la optimización del proceso de fabricación para eliminar al máximo los contaminantes y fabricar así papel reciclado de mayor calidad con un papel recuperado cuya calidad disminuye con el tiempo, es la clave para que este sector industrial siga siendo competitivo. Por tanto, el objetivo de esta tesis doctoral es la caracterización y la reducción de los contaminantes más problemáticos, especialmente aquellos en forma disuelta y coloidal (MDC), de forma que se minimicen los problemas operacionales y de calidad del producto final consecuencia de los mismos.

En primer lugar, se ha determinado cómo y sobre qué contaminantes afecta de forma prioritaria el cierre de los circuitos de agua, aplicándose después los datos obtenidos a una simulación del proceso, que considera una liberación de contaminantes dependiente de la carga contaminante de las aguas. Se ha demostrado que la materia orgánica se acumula, en general, en mayor medida que la inorgánica aunque hay sales específicas, especialmente aniones (p. ej.: sulfatos o cloruros), que se acumulan más rápidamente.

En segundo lugar, se ha profundizado en el análisis de los compuestos formadores de depósitos adherentes. Primero, se ha propuesto y aplicado un método de cuantificación integral, basado en la aplicación conjunta de diferentes métodos de cuantificación, en el que cada método ofrece información complementaria a los otros. Después, a partir del análisis de los depósitos, se ha determinado cuáles son los compuestos predominantes (recalcitrantes) y cuál es su comportamiento en una línea de producción, incluyendo la identificación de su origen en el cartón de las materias impropias que acompañan al papel recuperado. Estos compuestos son: acetato de polivinilo, poliacrilatos, productos derivados del estireno, ácidos grasos y resínicos y sus correspondientes ésteres.

En tercer lugar, se han estudiado dos alternativas para minimizar la acumulación de estos contaminantes en las aguas. Una opción es la optimización del uso de los aditivos de pulpado. Se ha demostrado que la reducción del consumo de aditivos, especialmente hidróxido sódico, minimiza la carga contaminante liberada a las aguas y que la presencia de materias impropias en el papel recuperado es una de las fuentes más importantes de contaminantes. Otra opción es la utilización de la flotación por aire disuelto (FAD) como tratamiento interno de las aguas. Para ello se ha llevado a cabo la optimización de la química de la FAD mediante el uso de nuevos coagulantes (basados en la sinergia entre sales de aluminio y polielectrolitos catiónicos) y mediante la optimización de la densidad de carga de aditivos convencionales (poliacrilamidas). Los resultados obtenidos indican que la optimización del tratamiento químico en la FAD permite una mayor eliminación de MDC, lo que se ha constatado también a nivel industrial. Por último, el estudio del proceso de floculación mediante la técnica FBRM permite predecir la eficacia de diferentes tratamientos químicos en la FAD.

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar me gustaría agradecer a la Prof. Ángeles Blanco la ayuda prestada a lo largo de los años en los que he estado realizando la tesis. Bajo su dirección he aprendido mucho, tanto profesional como personalmente.

También quiero agradecer su ayuda al resto de profesores del Grupo de Investigación de Celulosa y Papel donde he llevado a cabo esta tesis, en especial al Prof. Carlos Negro, que siempre me ha guiado con muy buen criterio. También al Prof. Julio Tijero, la Prof. M^a Concepción Monte y la Prof. Elena de la Fuente.

Otros profesores del Departamento de Ingeniería Química, como el Prof. Federico López Mateos o la Prof. Elita Guardiola, también me han mostrado siempre su apoyo y ánimo a lo largo de la tesis, queriendo estar siempre al día de mis avances y de mi futuro académico. También el Dr. Jose Manuel Toledo ha contribuido de forma importante en mis inicios como investigador.

He de agradecer a la Comunidad de Madrid la concesión de mi beca predoctoral de formación de personal investigador que he disfrutado entre los años 2003 y 2007, y la financiación de parte de esta investigación a través del proyecto PROLIPAPEL (S-0505/AMB/0100).

Deseo hacer una mención especial a la empresa Holmen Paper Madrid y a sus empleados. Su conocimiento técnico y práctico de la fabricación de papel y su disponibilidad para colaborar en numerosos trabajos de investigación ha sido muy importante en esta tesis. Me gustaría nombrar a D. Luis Rodríguez, D. Álvaro Sánchez, D. Ignacio San Pío, Dña. Ana Balea y Dña. Encarna Bernal.

También quiero agradecer la ayuda de los suministradores de los productos químicos que se han empleado en esta tesis, tanto por facilitarnos los productos como por las discusiones sobre los resultados obtenidos. En este sentido agradezco la colaboración de Stefan Vollmuth, de Sachtleben Chemie, y de Jordi Sánchez, de SERTEC-20.

También deseo agradecer la colaboración de las profesoras Emilia Sánchez de la Blanca, del Departamento de Química-Física I de la Universidad Complutense e Isabel Carrillo, de la Escuela Técnica de Ingeniería Industrial de la Universidad Politécnica de Madrid, por su ayuda en el análisis e interpretación de los espectros infrarrojos incluidos en esta tesis doctoral.

Merecen también un agradecimiento muy especial todas las personas del Departamento de Ingeniería Química con las que tantos buenos momentos he compartido en los laboratorios a lo largo de estos años. Sin ánimo de hacer una lista exhaustiva me gustaría recordar a D. José Luis Gálvez, D. Álvaro Alonso, D. Juan Manuel Pérez, Dña. Adela Fernández, Dña. Vanessa Lozano, Dña. Laura Lerín, Dña. Ruth Ordóñez, Dña. Esperanza Torres, D. Juan Carlos Domínguez, D. Donald MacNeil y Dña. Laura Lorenzana.

También querría agradecer su colaboración a un buen número de alumnos de la titulación de Ingeniería Química, a los que tanto en las asignaturas de Estancia Tutelada en Universidades como en el Proyecto Fin de Carrera, he participado en su tutorización. Estos alumnos han participado en algunos de los resultados presentados en esta tesis doctoral. Me gustaría nombrar a Dña. Lucía Echevarría, Dña. Tamara Fernández, D. Daniel Martínez y Dña. Lucía Bengoechea.

Por último, querría agradecer también el apoyo y la ilusión de mis familiares más cercanos, que han visto como a lo largo de este tiempo iba poco a poco haciendo realidad mi sueño de hacer una tesis doctoral. A mi padre, a mis hermanos (David y Borja) y, en especial, a mi madre, que desafortunadamente no va a poder compartir conmigo este momento.

Y a Esther, mi mujer, le debo de agradecer todo el apoyo que me ha prestado durante todos estos años, todo lo que ha luchado por mí y por mi sueño, siempre de forma incondicional. Gracias por ser como eres, una gran persona. Eras una persona muy especial.

LISTA DE PUBLICACIONES ORIGINALES

Esta tesis doctoral se ha presentado según el formato de publicaciones y ha dado lugar a un conjunto de publicaciones originales enumeradas a continuación. En todas las publicaciones el autor de esta tesis doctoral es el primer autor, con la salvedad de la publicación II, siendo el responsable del diseño de los experimentos, el análisis de los resultados y la elaboración de los manuscritos.

- I. **R. Miranda**, A. Blanco, C. Negro. Accumulation of dissolved and colloidal material in papermaking – Application to simulation. Chemical Engineering Journal 148(2-3) (2009), 19-25.
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894708005809>
- II. A. Blanco, **R. Miranda**, C. Negro, C. García-Suárez, M. García-Prol, A. Sánchez. Full characterization of stickies in a newsprint mill: the need for a complementary approach. Tappi Journal 6(1) (2007), 19-25.
http://www.tappi.org/s_tappi/sec_publications.asp?CID=9844&DID=554019
- III. **R. Miranda**, A. Blanco, C. Negro, J. Tijero. Stickies removal in a deinking line of a newsprint mill: efficiency of the different process stages. Cellulose Chemistry and Technology 40(9-10) (2006), 775-782.
- IV. **R. Miranda**, A. Balea, E. Sanchez de la Blanca, I. Carrillo, A. Blanco. Identification of recalcitrant stickies and their sources in newsprint production. Industrial & Engineering Chemistry Research 47(16) (2008) 6239-6250.
<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie701718u>
- V. **R. Miranda**, C. Negro, A. Blanco. Internal treatment of process waters in paper production by dissolved air flotation with newly developed chemicals. 1: Laboratory tests. Industrial & Engineering Chemistry Research 48(4) (2009) 2199-2205.
<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie801047h>
- VI. **R. Miranda**, C. Negro, A. Blanco. Internal treatment of process waters in paper production by dissolved air flotation with newly developed chemicals. 2: Field trials. Industrial & Engineering Chemistry Research 48(7) (2009) 3672-3677.
<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie801826m>
- VII. **R. Miranda**, A. Blanco, E. de la Fuente, C. Negro. Separation of contaminants from deinking process water by dissolved air flotation: effect of flocculant charge density. Separation Science and Technology 43(14) (2008) 3732-3754.
<http://www.informaworld.com/smpp/content~content=a904214735~db=all>

ÍNDICE

| | |
|---|---------------|
| 1. INTRODUCCIÓN | 1 |
| 1.1. El proceso de fabricación de papel reciclado | 3 |
| 1.2. El agua en la fabricación de papel | 6 |
| 1.3. Origen y naturaleza de los contaminantes..... | 7 |
| 1.3.1. Los depósitos adherentes | 10 |
| 1.4. Métodos de control de contaminantes | 12 |
| 1.4.1. Selección e inspección de la materia prima | 13 |
| 1.4.2. Optimización del proceso..... | 13 |
| 1.4.3. Métodos de eliminación de contaminantes | 14 |
| 1.4.4. La flotación por aire disuelto..... | 15 |
| 2. NECESIDADES Y OBJETIVOS DE INVESTIGACIÓN | 16 |
| 3. INFLUENCIA DEL CIERRE DE CIRCUITOS EN LA ACUMULACIÓN DE MATERIA DISUELTA Y COLOIDAL..... | 19 |
| 3.1. Obtención de las curvas de acumulación de los contaminantes..... | 20 |
| 3.2. Aplicación de los resultados a una simulación..... | 25 |
| 4. CUANTIFICACIÓN DE “STICKIES” EN UNA LÍNEA DE DESTINTADO E IDENTIFICACIÓN DE LA NATURALEZA Y ORIGEN DE LOS COMPUESTOS MÁS PROBLEMÁTICOS..... | 27 |
| 4.1 Desarrollo y aplicación de una metodología para la cuantificación integral de “stickies” en una línea de destintado..... | 28 |
| 4.1.1. Desarrollo de una metodología integral para la cuantificación de “stickies” | 28 |
| 4.1.2. Aplicación de la metodología integral de cuantificación de “stickies” en una línea de destintado..... | 31 |
| 4.1.2.1. Eficacia de eliminación global de cada tipo de “stickies” | 32 |
| 4.1.2.2. Eficacia de eliminación de “stickies” en cada etapa del proceso | 35 |
| 4.1.2.3. Complementariedad de los resultados obtenidos para cada tipo de “stickies” | 39 |

| | |
|--|-----------|
| 4.2. Identificación de los “stickies” más problemáticos y determinación de su origen..... | 40 |
| 4.2.1. Identificación de los “stickies” recalcitrantes mediante la caracterización de depósitos..... | 40 |
| 4.2.2. Eficacia de eliminación de una línea de destintado sobre los “stickies” recalcitrantes | 43 |
| 4.2.3. Identificación del origen de los “stickies” recalcitrantes en las materias impropias..... | 46 |
| 5. MÉTODOS DE PREVENCIÓN Y ELIMINACIÓN DE LA MATERIA DISUELTA Y COLOIDAL | 49 |
| 5.1. Influencia de los aditivos de pulpado en la liberación de contaminantes..... | 50 |
| 5.1.1. Influencia de los aditivos de pulpado en la liberación de contaminantes de cada materia prima | 52 |
| 5.1.2. Análisis de la influencia de la proporción relativa de papel periódico y revista en la materia prima | 56 |
| 5.1.3. Análisis de la influencia del contenido en materias impropias de la materia prima..... | 57 |
| 5.2. Eliminación de contaminantes mediante flotación por aire disuelto con nuevos coagulantes desarrollados | 59 |
| 5.2.1. Selección del coagulante más eficaz en la eliminación de contaminantes. Ensayos de laboratorio. | 60 |
| 5.2.2. Determinación de la eficacia del coagulante seleccionado en ensayos en planta..... | 64 |
| 5.2.2.1. Producción de papel prensa..... | 64 |
| 5.2.2.2. Producción de papel estucado ligero | 66 |
| 5.3. Eliminación de contaminantes mediante flotación por aire disuelto con nuevos floculantes de diferente densidad de carga.... | 68 |
| 5.3.1. Evaluación de la eficacia de poliacrilamidas de diferente densidad de carga | 69 |
| 5.3.1.1. Sistemas simples | 69 |
| 5.3.1.2. Sistemas duales..... | 71 |
| 5.3.2. Evaluación de la eficacia de los tratamientos mediante la técnica FBRM | 73 |
| 6. CONCLUSIONES | 75 |
| 7. BIBLIOGRAFÍA | 78 |

1. INTRODUCCIÓN

El papel recuperado puede usarse como materia prima en casi todas las calidades de papel y cartón. De hecho, algunas calidades son productos basados enteramente en papel recuperado, como por ejemplo el cartón de embalaje o el papel prensa. En otros productos, como otros papeles gráficos (papel de impresión o escritura), la utilización de papel recuperado es aún baja, debido a las dificultades para obtener productos finales de la alta calidad requerida en ese tipo de productos (I. Ervasti y J. Henttonen, 2004). En la **Figura 1** se recoge la tasa de utilización de papel recuperado en los diferentes productos de papel y cartón en Europa en 2007, así como el tipo de papel recuperado utilizado como materia prima. En el caso concreto de la producción de papeles gráficos de bajo valor añadido, fundamentalmente papel prensa, objeto de la presente tesis doctoral, la tasa de utilización es una de las más elevadas (84,4%), sólo superada por la de los cartones de embalaje. El papel recuperado que se utiliza en la producción de papel prensa es fundamentalmente periódicos y revistas usadas.

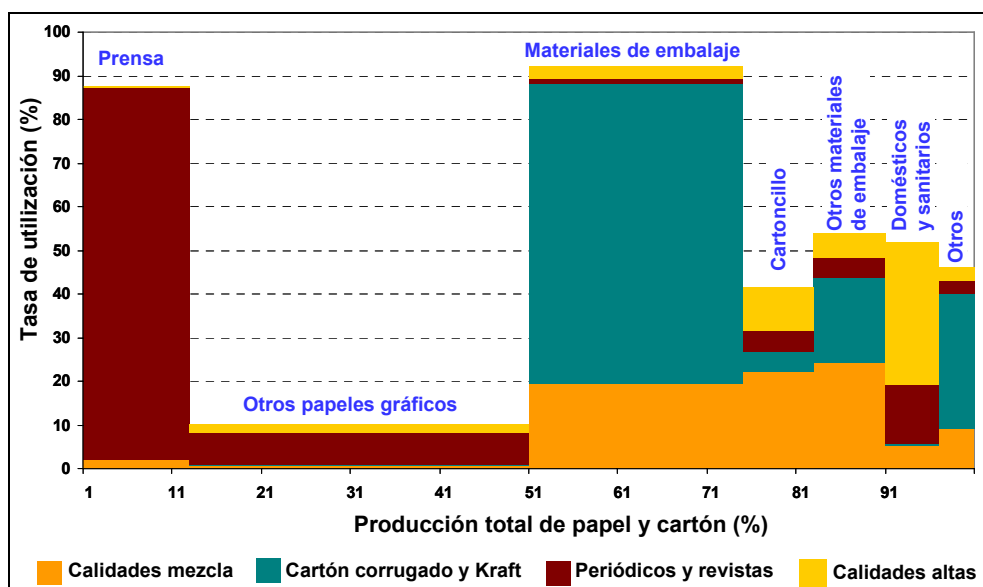


Figura 1.- Tasa de utilización de papel recuperado por sectores en Europa en 2007.

Fuente: CEPI (2008).

La utilización del papel recuperado se ha incrementado de forma muy importante a lo largo de los últimos años en todo el mundo y esta tendencia continuará en el futuro. En Europa, después del éxito del primer acuerdo voluntario de los integrantes de la cadena del papel, la Declaración Europea sobre Recuperación y el Reciclaje de Papel (2000-2005), se ha firmado la nueva Declaración (2006-2010) en la que se fija como objetivo alcanzar una tasa de reciclaje del 66% en el año 2010. Este objetivo plantea la necesidad de extender

los límites del reciclado de papel actuales, especialmente en términos de disponibilidad y calidad del papel recuperado.

Un aumento de la disponibilidad de materia prima implica siempre una disminución de la calidad del papel recuperado, dado que se recurre a la explotación de fuentes de menor calidad (A. Blanco y col., 2004; M. Fairbank y col., 2006; R. Miranda y A. Blanco, 2008) o a la utilización de sistemas de recogida conjunta de reciclables (D. Emerson, 2004; A. Faul, 2005; W.K. Sacia y J. Simmons, 2006). Al mismo tiempo, la calidad requerida al producto final es cada vez mayor y lo seguirá siendo en el futuro debido a las exigencias de los consumidores y a los rápidos desarrollos tecnológicos de las industrias de impresión y transformación (H. Selder, 2004). Tal es así, que algunos autores y fabricantes advierten que la utilización de papel recuperado en el futuro podría no ser rentable, comparado con la fibra virgen, en algunas calidades de papel, debido a la progresiva disminución de su calidad (I. Ervasti y J. Henttonen, 2004).

En este escenario, la eliminación de contaminantes presentes en el papel recuperado es la clave para seguir incrementando su utilización, dada su influencia directa tanto en la eficacia del proceso como en la calidad del producto final.

España es uno de los líderes europeos y mundiales en cuanto a la utilización de papel recuperado como materia prima en la fabricación de papel y cartón. En 2007, la tasa de utilización, definida como el papel recuperado utilizado como materia prima expresado en porcentaje sobre la producción de papel y cartón, ascendió a un 84,6%, frente a un 48,4% de media de los países europeos (**Figura 2**). La industria papelera española emplea todo el papel recuperado que se recoge a nivel nacional y aun así, éste es insuficiente para abastecer a todas las fábricas, siendo necesario importar papel recuperado de otros países, fundamentalmente de Francia y Portugal. En 2007 este déficit ascendió a 756.000 toneladas (un 13,3% del papel recuperado utilizado) (R. Miranda y A. Blanco, 2008).

La tasa de reciclaje, definida como el consumo de papel recuperado expresado en porcentaje sobre el consumo de papel y cartón, también es alta comparada con la media de los países europeos, debido a la elevada utilización de papel recuperado como materia prima: 73,7% frente a un 56,4% en 2007. Sin embargo, la tasa de recogida, que indica la cantidad de papel recuperado recogido expresado en porcentaje sobre el consumo de papel y cartón, ha sido tradicionalmente baja comparada con el resto de los países europeos, pero en los últimos años se han llevado a cabo grandes esfuerzos que están comenzando a dar sus frutos y las diferencias son ya cada vez menores (R. Miranda y A. Blanco, 2008): en 2007 la tasa de recogida en España fue un 63,7% y la media europea un 66,1%.

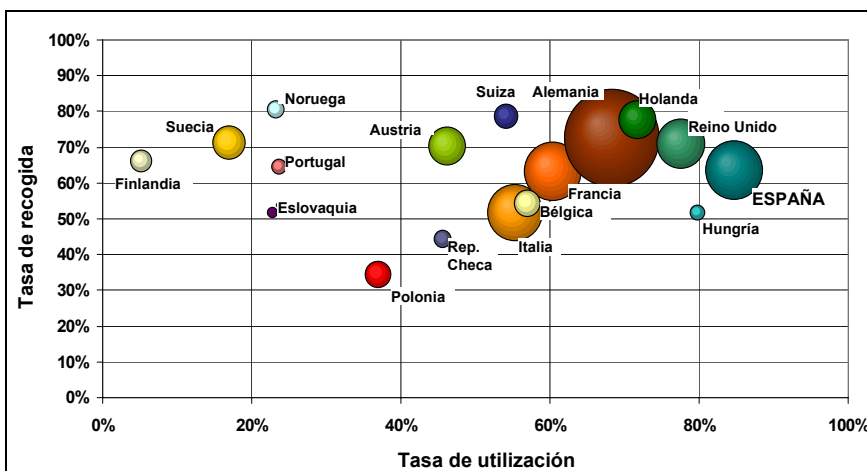


Figura 2.- Tasa de recogida y tasa de utilización de papel recuperado en Europa en 2007.
Fuente: CEPI (2008).

1.1. EL PROCESO DE FABRICACIÓN DE PAPEL RECICLADO

El proceso de fabricación de papel se puede dividir en dos partes fundamentales: el proceso de fabricación de la pasta y la formación de la hoja en la máquina de papel. En la **Figura 3** se muestra un esquema general de las etapas más habituales en una línea de destintado para la producción de papeles gráficos de bajo valor añadido como el papel prensa o el papel estucado ligero. La configuración concreta de las etapas de proceso puede variar significativamente de una fábrica a otra, así como el número de lazos de agua, que puede variar desde uno hasta tres, dependiendo de la calidad requerida a la pasta.

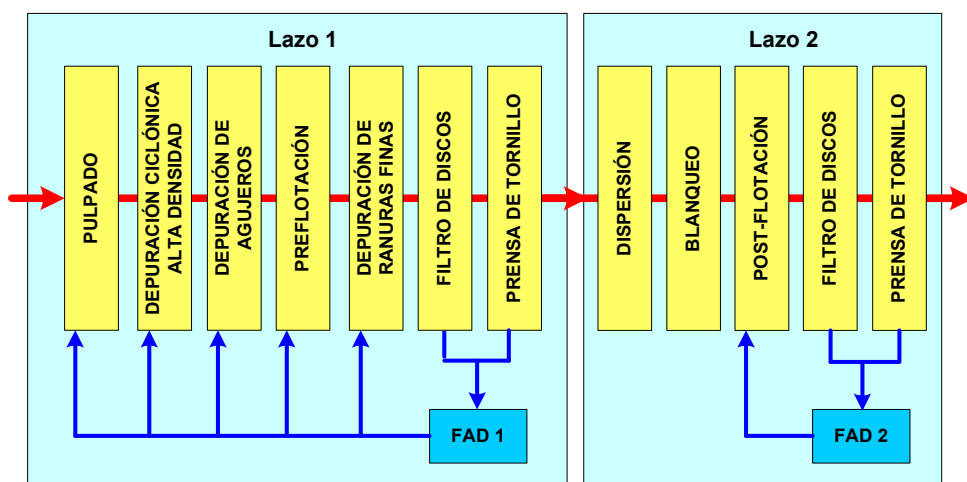


Figura 3.- Esquema de preparación de pasta destinada para la fabricación de papeles gráficos de bajo valor añadido. Fuente: Elaboración propia.

La primera etapa del proceso es el pulpado, donde el papel recuperado se desintegra junto con agua y aditivos para obtener una suspensión de pasta. Esta desintegración suele llevarse a cabo a alta concentración o consistencia (como se suele considerar en este sector), en el intervalo del 16-18%, aunque también es posible hacerla a baja (3%). Los aditivos de pulpado convencionales incluyen hidróxido sódico, que favorece el hinchamiento de las fibras y la separación de las tintas; peróxido de hidrógeno que previene que las fibras se amarilleen; silicato sódico para estabilizar el peróxido de hidrógeno y prevenir la redeposición de las tintas en las fibras; y jabón o ácidos grasos como colectores de las partículas de tinta para un posterior destintado por flotación (A. Lassus, 2000). Estos aditivos contribuyen de forma fundamental a la liberación de contaminantes a las aguas.

Tras el pulpado, la pasta se somete a una serie de etapas de depuración mecánica. Estas etapas pueden usarse de forma individual o combinada. En primer lugar, justo a la salida del pulper, se suele llevar a cabo una depuración con agujeros de 7-8 mm de tamaño, donde se eliminan los contaminantes de gran tamaño como plásticos, CDs o cintas adhesivas. Después, se lleva a cabo una depuración grosera a una consistencia del 3-5% con ranuras de 2 mm, que elimina los contaminantes de mayor tamaño, incluyendo los compuestos formadores de depósitos adherentes ("macrostickies"). A continuación, se utilizan depuradores ciclónicos que, dependiendo del modo de operación, separan las sustancias de mayor o menor densidad que el agua. Fundamentalmente eliminan arena, vidrio, plástico y partículas de poliestireno expandido. La densidad de los compuestos formadores de depósitos adherentes es, a menudo, muy cercana a la del agua, lo que hace que su eliminación sea muy difícil en estos depuradores. La depuración ciclónica a alta consistencia se suele llevar a cabo a una consistencia del 2-5% mientras que la depuración a baja consistencia se suele llevar a cabo al 1% (H. Holik, 2000).

Las tintas son uno de los principales contaminantes que contiene la materia prima, especialmente cuando se fabrican papeles gráficos. La separación de las tintas se consigue mediante flotación. Para ello, se añade una serie de tensioactivos (jabones o ácidos grasos) que actúan como colectores de las tintas y se somete a la pasta, al 1% de consistencia aproximadamente, a un proceso de aireación donde las partículas de tinta se adhieren a las burbujas de aire y ascienden hasta la superficie donde las espumas se eliminan por aspiración o rebose. Tras la flotación, aún quedan contaminantes que sólo se han eliminado parcialmente en las operaciones anteriores. Para ello se utiliza una depuración por ranuras finas, normalmente de 0,15 mm de tamaño, pero que pueden llegar hasta los 0,12 ó 0,10 mm, a una consistencia por debajo del 1,5%.

La línea de destintado se suele dividir en dos circuitos de agua separados para impedir que los contaminantes acompañen a la pasta a lo largo del proceso. Para evitar esa transferencia de contaminantes entre circuitos se espesa la pasta hasta aproximadamente un 15-30% de consistencia, normalmente utilizando una combinación de un filtro de discos y una prensa de tornillo.

Para evitar la acumulación de contaminantes en los filtrados provenientes del espesamiento de la pasta se utilizan unidades de flotación por aire disuelto (FAD) como tratamiento interno de las aguas, que permiten su reutilización, fundamentalmente, como aguas de dilución en etapas anteriores del proceso. En principio, la FAD sólo elimina materia en suspensión, pero con los aditivos químicos adecuados (coagulantes y floculantes), se puede conseguir una eliminación parcial de materia disuelta y coloidal (MDC).

En el inicio del segundo lazo, se puede llevar a cabo una dispersión de la pasta a una consistencia del 22-32% para desprender más tinta de las fibras y poder eliminarla posteriormente en la postflotación, y hacer que las motas y depósitos adherentes tengan un tamaño menor, que les haga imperceptibles al ojo humano en el producto final. Tras la postflotación, suele haber una o varias etapas de blanqueo, dependiendo del producto que se vaya a producir, donde se utiliza peróxido de hidrógeno, ditionito sódico o una combinación de ambos. Finalmente, suele haber otra etapa de espesamiento de la pasta y un almacenamiento previo a su alimentación a la máquina de papel.

Una vez que se ha producido la pasta destintada, la siguiente etapa del proceso es la formación de la hoja de papel (**Figura 4**). Esto normalmente ocurre en la misma fábrica aunque también puede ocurrir en otra fábrica. Para ello es necesario preparar la pasta antes de su alimentación a la máquina de papel. Esta preparación incluye el ajuste de la consistencia (0,7-1,2%), la eliminación de contaminantes residuales mediante depuradores ciclónicos y de ranuras y la adición de diversos productos químicos como por ejemplo cargas, aditivos de retención, etc. Después de estos procesos, la pasta se introduce en la caja de entrada de la máquina de papel, que distribuye de manera homogénea la suspensión de pasta sobre la mesa de formación, obteniéndose así una banda continua de papel. La máquina de papel se divide en dos secciones principales:

- *Sección húmeda:* la suspensión de pasta se dosifica sobre la tela de formación para obtener una hoja de un gramaje determinado. El agua que contiene la pasta se elimina por gravedad (en la mesa de formación), luego por succión (producida por las cajas de vacío) y, por último, por prensado, alcanzando la banda de papel un 40% de sequedad al final de esta sección.
- *Sección seca:* el papel se seca posteriormente con unos rodillos giratorios que se calientan por medio de vapor de agua a baja presión, y por los cuales avanza la hoja de papel. La humedad de la hoja de papel al final de la sección está comprendida entre el 6% y el 8%.

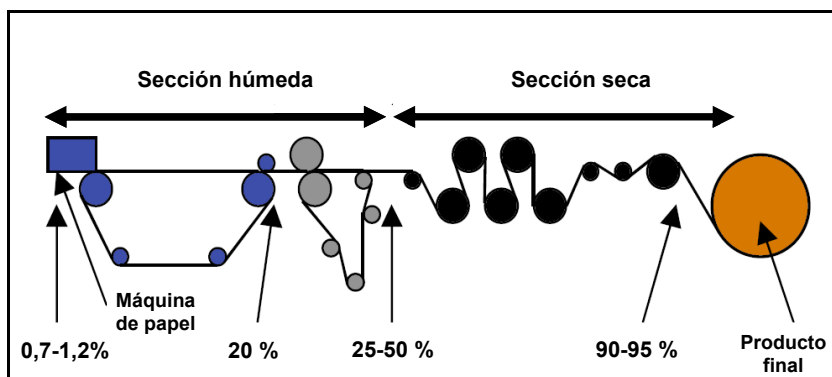


Figura 4.- Vista esquemática de una máquina de papel. Los porcentajes indican los valores aproximados de sequedad en cada etapa.

En función del producto final será necesario llevar a cabo una serie de tratamientos superficiales para mejorar sus propiedades, como la resistencia física, el brillo, la opacidad, etc. Los tratamientos superficiales más utilizados son:

- *Calandrado:* mejora el acabado del papel, aumenta la lisura de la superficie y hace el papel más brillante. Este tratamiento tiene lugar en la satinadora, que es una máquina formada por rodillos de hierro colado de superficie dura y brillante y rodillos con la superficie elástica y compresible.
- *Estucado:* en esta operación se mejoran las propiedades de impresión del papel y se alcanza un mayor grado de blancura. Para ello se aplica una capa de pigmentos que aporta al papel uniformidad y finura.
- *Encolado:* sirve para aumentar la resistencia mecánica de la hoja de papel, se consigue aplicando una capa de encolante a la superficie de papel, que está formada por una mezcla de almidones.

1.2. EL AGUA EN LA FABRICACIÓN DE PAPEL

El agua es un elemento imprescindible en la fabricación de papel. Su principal función es la de medio de dispersión y transporte de las materias primas fibrosas y de los aditivos a lo largo de todo el proceso de producción. El agua también se usa como fluido de intercambio de calor, para la producción de vapor, para el sellado de los sistemas a vacío, como agente lubricante, para los rociadores y toberas, como refrigerante, para limpieza, etc. (C. Negro y col., 1995). La cantidad de agua necesaria para el proceso depende del tipo de fibra empleada como materia prima, de la tecnología utilizada y del producto final obtenido. En el caso de la producción de papeles gráficos de bajo valor añadido, como el papel prensa o el papel estucado ligero, estos consumos varían entre 7 y 15 m³/tonelada de producto en las fábricas más modernas.

Si el agua se utilizase en circuitos totalmente abiertos, el consumo de agua sería técnica, económica y ecológicamente inadmisibles. Los argumentos a favor del cierre de los circuitos de agua son muchos y variados (P. Berard, 2000; G. Bourgogne y J.E. Laine, 2001; R. Miranda y col., 2006):

- a) Económicos: se reducen los costes de agua de alimentación de la planta, de tratamiento del agua de alimentación y del efluente y disminuyen los costes de operación.
- b) Operacionales: las condiciones de operación son más estables, hay menores pérdidas de fibras, cargas, finos y aditivos, la velocidad de la máquina de papel aumenta debido a la mejor eficacia del desgote, etc.
- c) Medioambientales: se reduce el consumo de recursos naturales, existe un menor vertido de efluentes, aumenta considerablemente el ahorro de energía, etc.

La escasez de agua también es una fuerza impulsora cada vez más importante en los países del sur de Europa, incluida España. Dicha escasez puede provocar (sobre todo durante el verano) que se produzcan cortes en el suministro de agua y, por tanto, la parada total de la producción.

Consecuentemente, las fábricas utilizan, en mayor o menor medida, agua reciclada en el proceso. Se estima que en las fábricas modernas, el agua reciclada dentro del propio proceso puede llegar a suponer un 95% del agua consumida, y sólo se utiliza agua fresca o de alimentación en el 5% restante. A nivel nacional, por ejemplo, a pesar de que la producción de papel y cartón aumentó en un 68% de 1990 a 2006, el consumo de agua se ha reducido en términos globales, un 40% (ASPAPEL, 2008).

En la actualidad no se considera que el cierre completo de los circuitos de agua sea la solución óptima, si no que se debe buscar el equilibrio entre la calidad del producto, el buen funcionamiento de las máquinas y la calidad del agua de proceso. El nivel de acumulación de contaminantes en las aguas de proceso está directamente relacionado con el grado de cierre del sistema y es la concentración de éstos la que limita, en último caso, el grado de cierre.

1.3. ORIGEN Y NATURALEZA DE LOS CONTAMINANTES

En el proceso de fabricación de papel existen numerosas fuentes que contribuyen a la contaminación de las aguas de proceso. Las más importantes son tres: la materia prima fibrosa, los aditivos de proceso y producto y el agua de alimentación (C. Negro y col., 1995; J. Brun y col., 2003).

La materia prima fibrosa, el papel recuperado, es la principal fuente contaminante de las aguas en el proceso ya que, además de los contaminantes propios de la fibra inicial (extractivos de la madera), también contribuyen a la

contaminación todas aquellas sustancias que se emplearon en la producción previa del papel (cargas, aditivos, etc.). Además aparecen sustancias asociadas al ciclo de vida del papel como pueden ser tintas, arena, cristales, cuerdas, grapas, etc. (J. Brun y col., 2007). Existe un gran interés en la actualidad en el diseño de nuevos productos, como por ejemplo los adhesivos reciclables (M.J. Nowak y col., 2003; J. Guo y col., 2007), con el fin de reducir la carga contaminante que aporta el papel recuperado al sistema y que limita su utilización como materia prima. El pulpado y el blanqueo son las operaciones en las que se produce una mayor liberación de contaminantes del papel recuperado, siendo la química de estas etapas fundamental en la mayor o menor cantidad de contaminantes liberados (A. Roring y E. Wackerberg, 1997; A. Burnet y col., 2007).

Los aditivos se utilizan para corregir los problemas asociados tanto a las materias primas como al cierre de los circuitos de aguas y cada vez se utilizan en mayor número. Estos aditivos cumplen inicialmente la función para la que han sido diseñados, pero se convierten en contaminantes potenciales cuando se introducen nuevamente en el proceso con las fibras recicladas. Esta es la segunda fuente de contaminantes más importante en las aguas de proceso (C. Negro y col., 1995). Algunos de los aditivos que se emplean en la fabricación de papel son: caolín, silicato sódico, carbonato sódico, hidróxidos, peróxidos, almidones, ácidos grasos, jabones, etc.

Agua de alimentación. La contaminación debida al agua fresca depende en gran medida de su origen, las que provengan de pozos subterráneos tendrán una mayor carga de sales, si bien serán las de lagos, embalses y ríos las que aportarán una mayor cantidad de contaminantes orgánicos. Algunos de los parámetros que deben tenerse en cuenta son: el pH, los iones inorgánicos (especialmente los de sodio, calcio, magnesio, bicarbonatos, cloruros y sulfatos) y el contenido de materia orgánica, aunque en el agua de alimentación este parámetro suele ser despreciable con respecto a otras fuentes de contaminación, como el papel recuperado.

La acumulación de contaminantes en las aguas de proceso se ve agravada por el **cierre de los circuitos de agua**, que provoca un aumento de la temperatura del agua y de la cantidad de materia en suspensión y en forma disuelta y coloidal (P. Berard, 2000; G. Bourgogne y J.E. Laine, 2001; H.K. Lee y col., 2006). A continuación se describen las consecuencias más importantes derivadas del cierre de circuitos.

Aumento de la temperatura. Un incremento de la temperatura produce, entre otros efectos, una reducción de la capacidad de las bombas de vacío y un aumento de la actividad microbiológica. Por otro lado, el aumento de la temperatura puede mejorar la eficacia de la máquina de papel, mejorando el drenaje, y además implica un menor consumo energético (C. Negro y col., 1995; P. Berard, 2000).

Aumento del contenido en sólidos en suspensión. Una alta concentración de sólidos en suspensión puede provocar problemas de formación de depósitos en distintos puntos del proceso, aumentando el consumo de aditivos y empeorando las propiedades físicas del producto final. Este problema es, sin embargo, fácil de resolver ya que la materia en suspensión puede eliminarse mediante sistemas convencionales de clarificación de aguas (sedimentación, flotación por aire disuelto, etc.) (D. Belosinschi y E. Bobu, 2007).

Aumento de la MDC. De entre todos los contaminantes que se acumulan en el proceso, la MDC es la que provoca una mayor cantidad de problemas, tanto operacionales como en la calidad del producto final (X. Zhang y col., 1999; C. Gilbert y col., 2000; G. Bourgogne y J.E. Laine, 2001; H. K. Lee y col., 2006):

- *Problemas operacionales:* aumento de la corrosión, formación de espumas e incrustaciones, aparición de olores, menor retención, etc. Esto implica un aumento de los costes de reparación y sustitución de los equipos dañados, y la producción se reduce considerablemente debido al tiempo necesario para el mantenimiento de los equipos y a las frecuentes roturas de la banda de papel. Esto es muy importante teniendo en cuenta que los papeles gráficos objeto de estudio son productos de escaso valor añadido cuyos márgenes económicos son ya de por sí muy ajustados.
- *Baja calidad del producto final:* disminuye la resistencia del papel, y aparecen manchas y agujeros que rebajan la calidad del producto final o imposibilitan su uso, aumentando el número de rechazos en el proceso de fabricación. Esto tiene una gran importancia si se considera que cada vez se requiere una mayor calidad al producto final.

La MDC puede clasificarse, según su origen, en tres categorías: orgánica, inorgánica y microbiológica (A. Blanco y col., 2002a y 2002b; J. Brun y col., 2003).

MDC orgánica. El principal problema asociado a este tipo de contaminantes es la aparición de depósitos adherentes en el proceso, conocidos en la industria con el nombre de "stickies". Estos compuestos tienen su origen principal en los adhesivos que acompañan al papel recuperado e inciden negativamente tanto en la productividad de la máquina de papel como en las propiedades del producto final. Son difíciles de identificar y eliminar. Dada su importancia, se analizarán de forma independiente en la sección 1.3.1.

MDC inorgánica. Las sales son el origen de la formación de incrustaciones, corrosión, formación de espumas y problemas en el proceso de encolado (P. Berard, 2000; C. Ackermann y col., 2000; G. Bourgogne y J.E. Laine, 2001). También influyen sobre la eficacia de varios aditivos (aditivos de retención, dispersantes, etc.) porque afectan a la conformación de los polímeros (J. Curley y col., 1999; P. Berard, 2000) y pueden reducir las propiedades de resistencia del

papel (S.M. Abubakr y col., 1997; J. Curley y col., 1999). Las sales que tienen una mayor importancia en la fabricación de papel reciclado son el calcio y los sulfatos, aunque también pueden ser importantes los cloruros o los silicatos. El calcio puede provocar la formación de depósitos (carbonato cálcico, sulfato cálcico, etc.), favorece la agregación de determinados contaminantes adherentes y aumenta el consumo de aditivos en el proceso (C. Ackermann y col., 2000; U. Hamm y col., 2001). Los sulfatos, por su parte, provocan fundamentalmente tres tipos de problemas: corrosión, formación de incrustaciones (normalmente sulfato cálcico) y la formación de olores (debido a la reducción del sulfato a sulfuro de hidrógeno inducida microbiológicamente) (C. Ackermann y col., 2000). Los cloruros dan problemas de corrosión y los silicatos de formación de incrustaciones (silicato cálcico).

MDC microbiológica. La actividad microbiológica acelera la corrosión y afecta a la calidad del producto final ya que pueden formarse manchas y agujeros por la formación de biopelículas en el proceso (A. Blanco y col., 2002a). La materia microbiológica también provoca importantes problemas de olores (J. Curley y col., 1999; P. Berard, 2000).

1.3.1. Los depósitos adherentes

Como se ha indicado anteriormente, una de las principales consecuencias asociadas a la presencia de contaminantes en las aguas de proceso es la aparición de depósitos adherentes, cuyo origen es el papel recuperado (S.B. Park y col., 2004; W. Spiess y K. Renner, 2004; T. Delagoutte, 2005; M. Hubbe y col., 2006).

No existe una definición rigurosa del término "stickies" en la que se pongan de acuerdo todos los autores, ya que en él se engloban una gran variedad de compuestos de naturaleza orgánica. Aunque de forma general se les considera como partículas adherentes presentes en la pasta de papel que tienden a formar depósitos en distintas zonas del proceso de fabricación de papel (telas, filtros, rodillos, etc.) (A. Blanco y col., 2002b; T. Delagoutte, 2005; M. Hubbe y col., 2006).

Los compuestos formadores de depósitos se pueden clasificar de acuerdo a diferentes criterios. De acuerdo a su tamaño, se pueden dividir en "macrostickies", aquellos compuestos que quedan retenidos en un tamiz de 100-150 μm y "microstickies", aquellos compuestos que atraviesan dicho tamiz (M.R. Doshi y col., 1997; X. Huo y col., 2001; A. Blanco y col., 2002b; T. Delagoutte y col., 2003). Esta distinción es de vital importancia y está relacionada con la eficacia del proceso convencional de fabricación de pasta para eliminar dichos contaminantes: la mayor parte de los "macrostickies" se pueden eliminar mediante tratamientos mecánicos convencionales mientras que los "microstickies" se eliminan en mucha menor medida, y son un problema importante (H. Johansson y col., 2003; T. Delagoutte y J. Brun, 2005; T. Sarja, 2007). También se han definido los compuestos formadores de depósitos disueltos y coloidales,

caracterizados por tener un tamaño inferior a 1-5 μm , que pueden provocar depósitos cuando son desestabilizados; se les denomina por esta razón "stickies" potenciales o "stickies" secundarios (A. Blanco y col., 2002b; Doshi y col., 2003a; T. Delagoutte y col., 2005). Durante el proceso los "stickies" pueden tanto fragmentarse en partículas más pequeñas (desde "macrostickies" a "microstickies" y después a "stickies" secundarios) como agregarse, pasando de "stickies" secundarios a "microstickies" e incluso a "macrostickies" (A. Faul, 2002).

Los compuestos formadores de depósitos adherentes también se pueden clasificar en cuanto a su origen. En este sentido hay "stickies" primarios y "stickies" secundarios. Los "stickies" primarios aparecen desde el inicio del proceso, y tienen su origen en la materia prima, mientras que los "stickies" secundarios aparecen cuando un cambio brusco de pH, conductividad, carga, etc. provoca una desestabilización de la materia disuelta y coloidal que se aglomera para dar lugar a la formación de depósitos adherentes. Estos depósitos son difíciles de predecir y dan lugar a muchos problemas en la fabricación de papel (B. Carré y col., 1998; A. Blanco y col., 2002b; H. Li y H. Zhan, 2005).

En la **Tabla 1** se recoge el origen y los compuestos principales que intervienen en la formación de depósitos adherentes. Aunque la principal fuente son los adhesivos (J.D. Holbery y col., 2000; L. Hamann y J. Strauss, 2003), existen otras fuentes como los ligantes utilizados para el estucado de determinados productos, los residuos de tintas, diferentes aditivos químicos usados durante el destintado y los derivados de la madera, colofonías y otros.

Tabla 1.- Fuentes potenciales de depósitos adherentes y componentes principales.
Fuente: X.Y. Guo y M. Douek (1996); H.-J. Putz (2000).

| Adhesivos | Ligantes de estucado | Residuos de tintas | Aditivos de destintado | Derivados de la madera, colofonías y otros |
|---|--|---|---|--|
| SBR, EVA, PVAc, poliacrilatos, acrilato de polivinilo, PVA _{OH} , PBD, PIP, PE, PP, ceras | SBR, PVAc, polivinil acrilato, PVA _{OH} , almidón, caseína, arcillas, TiO ₂ , CaCO ₃ | Aceites minerales, SBR, PVAc, butiral de polivinilo, poliacrilatos, acrilato de polivinilo, estireno acrilato, epoxi acrilatos | Resinas, ácidos grasos, jabón-metal, surfactantes no iónicos, poliacrilatos, aceites hidrocarbonados | Ácidos grasos, ácidos resínicos, ésteres de ácidos grasos, urea-formaldehído |

Nota. SBR: caucho butadieno-estireno; EVA: etil acetato de vinilo; PVAc: acetato de polivinilo; PVA_{OH}: alcohol polivinílico; PBD: polibutadieno; PIP: poliisopreno; PE: polietileno; PP: polipropileno.

La mayoría de los productos hechos con papel y cartón se unen con la ayuda de adhesivos para formar productos finales complejos. De hecho, los adhesivos para papel y embalaje tienen un porcentaje dominante sobre el mercado de los adhesivos (H. Onusseit, 2006). Los polímeros más importantes utilizados en la formulación de adhesivos son (M.R. Doshi y J.M. Dyer, 2007): el

acetato de polivinilo, los poliacrilatos, el caucho butadieno-estireno, el etil acetato de vinilo, etc. También se pueden incluir resinas, modificadas y no modificadas, y resinas sintéticas en la formulación de adhesivos. Tal es la problemática derivada de los adhesivos que, como se comentó anteriormente, cada vez existe una mayor preocupación por el diseño de adhesivos compatibles con el reciclado (S.J. Severtson y col., 2002; M.J. Nowak y col., 2003; J. Guo y S.J. Severtson, 2004; J. Guo y col., 2007).

La compleja naturaleza de los depósitos adherentes hace su caracterización muy difícil, lo que complica la determinación correcta del origen de los problemas (J.D. Holbery y col., 2000; M.A. Blazey y col., 2005). Su caracterización suele requerir complejos procedimientos multietapa con la aplicación de varias técnicas analíticas avanzadas (X.Y. Guo y M. Douek, 1996; J. D. Holbery y col., 2000; T. Sarja y col., 2006) como la espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR), la cromatografía de gases con pirólisis acoplada, la termogravimetría, la microscopía electrónica de barrido (SEM), la fluorescencia por rayos X, la resonancia magnético nuclear, etc. No obstante, la combinación de FTIR con extracciones sucesivas con diferentes disolventes es la técnica más utilizada (H.-J. Putz, 2000; A. Blanco y col., 2002b), normalmente acompañada por técnicas analíticas especiales para compuestos inorgánicos como la dispersión electrónica de rayos X (EDX).

La naturaleza compleja de los compuestos que pueden formar depósitos adherentes también hace muy difícil su cuantificación. Sólo los compuestos formadores de depósitos de mayor tamaño, los "macrostickies" pueden determinarse siguiendo métodos normalizados. Sin embargo, esto no sucede con los "microstickies" y los "stickies" secundarios, que son precisamente los que contribuyen de forma más importante a la aparición de depósitos en el proceso de fabricación de papel. Aunque se han propuesto una gran variedad de métodos de cuantificación por muchos autores diferentes, el establecimiento de un método universal de cuantificación aún no se ha completado, lo que dificulta su estudio a lo largo de la línea de producción y la determinación del rendimiento o eficacia de las diferentes etapas del proceso en distintas condiciones, lo cual es necesario para optimizar el proceso.

1.4. MÉTODOS DE CONTROL DE CONTAMINANTES

Se pueden distinguir entre métodos preventivos y métodos correctores. Los métodos preventivos se basan en la determinación del origen de la contaminación y de las variables que influyen en su liberación para así minimizar la contaminación de las aguas de proceso. La selección e inspección de la materia prima o la optimización de las etapas del proceso pueden considerarse como métodos preventivos.

Los métodos correctores son métodos de eliminación de la carga contaminante una vez se ha producido ya la contaminación en las aguas. Existen

varios métodos propuestos en la bibliografía para la eliminación de los contaminantes: mecánicos, químicos, enzimáticos, etc.

1.4.1. Selección e inspección de la materia prima

La selección e inspección del papel recuperado es un método preventivo ya que no reduce la concentración de los contaminantes en las aguas si no que reduce la entrada de los mismos al proceso, rechazando las materias potencialmente más contaminantes. Este método implica el estudio de la calidad de la materia prima, la influencia del contenido en contaminantes del papel recuperado en el proceso (p. ej.: la presencia de materias impropias), la identificación de compuestos formadores de depósitos en materias primas concretas, etc.

Aunque la selección e inspección del papel recuperado antes de su alimentación al proceso de fabricación puede reducir los problemas asociados a la contaminación de las aguas, nunca puede eliminarlos totalmente. El establecimiento de estrategias responsables de recuperación de papel (A. Faul, 2005), la estandarización de las calidades del papel recuperado (norma UNE-EN 643), la utilización de sistemas de identificación y el uso de sistemas de control de la calidad de papel recuperado en fábrica o llevados a cabo por los recuperadores son de gran utilidad. Sin embargo, la optimización del proceso en cuanto a eliminación de contaminantes sigue siendo crítica y es la que permite una mayor utilización de papel recuperado en la industria papelera.

1.4.2. Optimización del proceso

En productos como los papeles gráficos de bajo valor añadido, la optimización de cada una de las etapas es clave, de forma que se consiga reducir al máximo los costes de operación y se obtenga un producto de calidad a un precio competitivo.

En este sentido destacan los siguientes métodos preventivos de control de contaminantes:

- La determinación de los factores que afectan a la liberación de contaminantes a las aguas. La química del pulpado o del blanqueo son, en este sentido, fundamentales.
- La optimización de la línea de proceso para la eliminación de los compuestos formadores de depósitos. Esto requiere el seguimiento de la línea en diferentes condiciones y con un método de cuantificación suficientemente completo para analizar convenientemente una problemática tan compleja.
- La optimización del cierre de los circuitos: optimización del diseño de los circuitos de agua, reutilización del agua según su calidad, aplicación de las técnicas de simulación de procesos, etc.

1.4.3. Métodos de eliminación de contaminantes

Se pueden distinguir entre diferentes tipos de métodos: mecánicos, químicos y biotecnológicos. La flotación por aire disuelto es un método físico-químico que, dada su importancia en esta tesis doctoral, se analiza de forma independiente en la sección 1.4.4.

Métodos mecánicos. Son los métodos de eliminación de contaminantes más habituales en las líneas de producción. Son muy efectivos sobre contaminantes de gran tamaño, por ejemplo "macrostickies". Los depuradores eliminan a un coste razonable gran cantidad de materias contaminantes. Destacan los clasificadores o depuradores de agujeros y ranuras (la separación se basa en la diferencia de tamaño existente entre los contaminantes y las fibras) y los hidrociclones (su funcionamiento se basa en la diferencia de densidad entre las fibras y los contaminantes). Por otra parte, la dispersión mecánica y/o térmica se basa en la reducción de tamaño de los contaminantes mediante la aplicación de fuerzas de cizalla a alta temperatura. Esto permite que los contaminantes tengan un tamaño lo suficientemente pequeño como para no formar depósitos y salir del sistema con el producto. Por último, la flotación es un proceso físico-químico que permite la eliminación de parte de los contaminantes con la ayuda de agentes de flotación. Se basa en la eliminación de los contaminantes por adhesión de los mismos a burbujas de aire con lo que la densidad del conjunto burbuja-contaminante es menor a la del agua provocando el ascenso del mismo. La operación ha sido empleada en procesos de destintado, pero también pueden obtenerse importantes eliminaciones de compuestos formadores de depósitos (H.-J. Putz, 2000; A. Blanco y col., 2002b).

Métodos químicos. Los métodos químicos constituyen una importante alternativa y un complemento indispensable de los métodos mecánicos para el control de contaminantes. Los métodos químicos comprenden tres grupos (H.-J. Putz, 2000; A. Blanco y col., 2002b):

- a) Tratamientos químicos para modificar el carácter adherente de los contaminantes, evitando así la adherencia sobre las superficies (adsorción y pasivación).
- b) Tratamiento de dispersión o fijación para conseguir la eliminación de los contaminantes con el producto (dispersión química, fijación, etc.).
- c) Tratamientos de eliminación de depósitos, una vez formados (limpieza con disolventes).

Tratamientos biotecnológicos. El control enzimático se suele emplear para controlar la formación de depósitos adherentes. El mecanismo puede incluir la hidrólisis de los enlaces éster de los componentes de los depósitos adherentes o actuar sobre su pegajosidad. Las enzimas más efectivas parecen ser las esterasas (T. Delagoutte, 2005; D.R. Jones, 2005).

1.4.4. La flotación por aire disuelto

La flotación por aire disuelto (FAD) es un método físico-químico de eliminación de contaminantes. Es uno de los tratamientos internos más comunes usados en la fabricación de papel para el tratamiento de las aguas de proceso dado que trata de forma económica grandes volúmenes de agua con un amplio intervalo de sólidos, entre 300 y 5000mg/L (C. Ackermann y col., 2000). En las fábricas de papel reciclado pueden haber hasta cinco unidades FAD (primer lazo, segundo lazo, lazo de la máquina de papel, tratamiento de lodos y tratamiento del efluente) (T. Sarja, 2007).

En principio, la FAD elimina de forma eficiente sólo materia en suspensión (80-98%) como por ejemplo finos, cargas, partículas de tinta o extractivos lipofílicos (C. Ackermann y col., 2000; Y. Ben y col., 2004). Sin embargo, con la adecuada utilización de aditivos químicos, también pueden aglomerarse y eliminarse partículas orgánicas finamente dispersas y coloidales ($> 0,2 \mu\text{m}$) (A. Roring y E. Wackerberg, 1997; H. Meixner y col., 1998; Y. Ben y col., 2003 y 2004). En la actualidad existe un límite en la reducción de materia orgánica de en torno al 20% (determinada como demanda química de oxígeno) (C. Ackermann y col., 2000), ya que la mayor parte de la demanda química de oxígeno consiste en partículas menores de $0,2 \mu\text{m}$ (A. Roring y E. Wackerberg, 1997; H.-J. Putz, 2000). De hecho, de acuerdo a A.J. Dunham y col. (2000), un 85% del carbono orgánico total medido en la fracción disuelta y coloidal se corresponde a sustancias disueltas y sólo un 15% a sustancias coloidales. La eliminación de sustancias coloidales, medidas en términos de demanda catiónica, es superior, en el intervalo de 10-40% (J. Brun y B. Carré, 1999). La MDC de naturaleza inorgánica o biológica apenas se ve afectada en la FAD, por lo que son necesarias distintas tecnologías de tratamiento de aguas si son estos elementos los que limitan el mayor cierre de los circuitos de agua.

En la FAD se utilizan una gran variedad de aditivos químicos: sulfato de aluminio, cloruro férrico, productos basados en el aluminio como el policloruro de aluminio, el clorhidrato de aluminio o el polisulfato de aluminio, minerales como bentonitas y talcos, polímeros orgánicos como poliacrilamidas, poliaminas, polivinilamidas, etc. (A.H. Basta y col., 2004; T. Sarja y col., 2004; C. Negro y col., 2005; V. Saarimaa y col., 2006a y 2006b). Hoy día, existe un gran interés por la optimización química de la FAD mediante el desarrollo de aditivos químicos adaptados a cada fábrica (R. Pelzer y U. Kenzel, 2006). En este sentido, se pueden modificar productos químicos convencionales mediante la optimización de sus propiedades más importantes: el peso molecular o la densidad de carga, en el caso de polímeros orgánicos (Publicación VII), o la basicidad y la presencia de pequeñas cantidades de otras sustancias como sulfatos, sílice o calcio, en el caso de productos basados en aluminio (D.J. Pernitsky y J.K. Edzwald, 2006). También es posible la combinación de varios productos para aprovechar efectos sinérgicos.

2. NECESIDADES Y OBJETIVOS DE INVESTIGACIÓN

En el análisis del estado del arte y de la técnica de la fabricación de papel reciclado se han detectado las siguientes necesidades de investigación:

- **Conocer cuál es la influencia de la reducción del consumo de agua de alimentación en la concentración de los principales contaminantes e identificar cuáles son los contaminantes más críticos.** Aunque durante los últimos años se han hecho grandes esfuerzos en la reducción del consumo de agua, aún no se conoce cuál es el grado óptimo de cierre ni se ha profundizado suficientemente en la predicción de los efectos del cierre de los circuitos de agua sobre la concentración de contaminantes principales (especialmente los disueltos y coloidales). Esto hace que las simulaciones del proceso puedan no ser lo suficientemente representativas de la realidad.
- La cuantificación de los diferentes tipos de sustancias que pueden dar lugar a la formación de depósitos adherentes y la identificación de la naturaleza de los mismos son aspectos muy importantes que no están aún resueltos:
 - **Falta un método de cuantificación integral de compuestos formadores de depósitos adherentes que permita seguir su evolución en una línea de producción.** Existen métodos estandarizados de cuantificación sólo para los "stickies" de mayor tamaño ("macrostickies"). Sin embargo, no ocurre lo mismo para los otros tipos de "stickies" ("microstickies" y "stickies" secundarios), que son los que provocan la mayor parte de la problemática asociada a los depósitos. Esto hace que sea muy difícil el análisis de los procesos industriales de cara a su optimización.
 - **Conocer la naturaleza de los depósitos adherentes.** La composición de los depósitos es extremadamente compleja pero su conocimiento es de vital importancia para poder determinar cuáles son los compuestos más problemáticos ("stickies" recalcitrantes) y poder así determinar el origen del problema.
- La falta de métodos de control efectivos, tanto preventivos como correctores, para reducir al máximo la acumulación de contaminantes en las aguas y que sean de fácil implantación industrial. Sería muy importante:
 - **Conocer la influencia de las condiciones de operación sobre la liberación de contaminantes a las aguas.** Existen algunas etapas del proceso como el pulpado que son fundamentales en la liberación de contaminantes a las aguas. Una optimización de las condiciones de operación en esta etapa

puede conllevar a una mejora importante de la calidad de las aguas de proceso y, por tanto, favorecer una mayor reutilización de las mismas.

- **El desarrollo de métodos de eliminación de contaminantes efectivos y de fácil implantación.** Se requieren métodos que eliminen contaminantes de forma eficiente, sobre todo dirigidos hacia la eliminación de MDC, a un coste razonable (dado los elevados volúmenes de agua a tratar) y de fácil implantación a escala industrial.

De acuerdo a las necesidades de investigación anteriormente citadas, se han fijado los siguientes objetivos de investigación en esta tesis doctoral:

1. **Predicción de los efectos del cierre de circuitos sobre la calidad de las aguas de proceso e identificación de los contaminantes más problemáticos.** Se trata de determinar como influye el cierre de circuitos sobre diferentes contaminantes, qué componentes tienen mayor tendencia a la acumulación, y aplicar este conocimiento a la simulación de los procesos (**Publicación I**).
2. **Cuantificación de los depósitos adherentes en una línea de producción y caracterización de los compuestos que los forman.** Ante la falta de métodos de cuantificación que permitan obtener una imagen completa de la problemática asociada a la formación de depósitos adherentes, se propone una caracterización integral, con métodos de cuantificación complementarios de los diferentes tipos de "stickies" y determinar así cuál es la eficacia de la línea de producción sobre cada uno de ellos (**Publicaciones II y III**). Además, es necesario determinar qué compuestos son los más problemáticos, los que aparecen con mayor frecuencia en los depósitos de "stickies", y seguir su evolución a lo largo de la línea de fabricación para determinar si se pueden o no eliminar con tratamientos convencionales y con qué eficacia. Esto permitirá también determinar a qué compuestos habría que dirigir tratamientos específicos de control para eliminar la mayor parte de los problemas asociados a los "stickies" y el origen concreto de estos compuestos (**Publicación IV**).
3. **Determinación de la influencia de los aditivos de pulpado en la liberación de contaminantes a las aguas.** Determinación de las ventajas potenciales de una modificación en el proceso en cuanto a la utilización de un destintado neutro o con dosis bajas de aditivos de pulpado con el fin de reducir la carga contaminante de las aguas, especialmente la MDC (**Datos no publicados**).

4. **Mejora de la eficacia de la FAD para la eliminación de MDC. Optimización del proceso de coagulación y floculación.** Se trata de llevar a cabo una optimización química de la FAD para maximizar la eliminación de MDC. En este sentido se buscan nuevos aditivos químicos (coagulantes y floculantes) que sean cada vez más eficientes, bien modificando sus propiedades (densidad de carga por ejemplo) o bien creando nuevos productos que aprovechen sinergias entre productos convencionales (la modificación de sales de aluminio con polielectrolitos catiónicos, por ejemplo) **(Publicaciones V, VI y VII)**.

3. INFLUENCIA DEL CIERRE DE CIRCUITOS EN LA ACUMULACIÓN DE MATERIA DISUELTA Y COLOIDAL

El cierre de los circuitos de agua en la fabricación de papel tiene una importancia vital para conseguir una fabricación de papel más sostenible y a la vez, más rentable (A. Blanco y col., 2004). En un circuito "abierto" de agua, existe una purga continua y sustancial de contaminantes del sistema. Sin embargo, a medida que los circuitos de agua se van cerrando, existe una considerable acumulación de materia en suspensión y de MDC. Mientras que los sólidos en suspensión se eliminan en sistemas de clarificación convencionales, la MDC se recicla prácticamente en su totalidad (D. Belosinschi y E. Bobu, 2007). El grado en el que estos contaminantes se acumulan en las aguas de proceso no sólo depende de cuantas veces se ha reutilizado el agua, si no también del grado de adsorción de estos contaminantes sobre las fibras y otros componentes sólidos, cargas minerales por ejemplo, que están presentes en la suspensión de pasta (F. Linhart y col., 1987; L.J. Webb, 1991).

Algunos autores han estudiado la influencia de la reducción del consumo de agua de alimentación en la acumulación de contaminantes en los circuitos de agua pero estos estudios están limitados por el número y significado de las especies estudiadas (E. Vendries y P.H. Pfromm, 1998; Y. Xu e Y. Deng, 2004; A. Mittal y col., 2006; D. Belosinschi y E. Bobu, 2007). En esta tesis doctoral se ha estudiado la influencia de la reducción del consumo de agua mediante el pulpado de papel reciclado, papel prensa y papel estucado ligero (LWC), en una serie de etapas sucesivas en las que se ha reutilizado el agua de pulpado de las etapas anteriores, simulando un grado de cierre del 100% (sin adición de agua fresca entre etapas). Se han considerado los principales parámetros de contaminación de interés para los fabricantes de papel:

- a) Generales: pH, demanda catiónica, sólidos totales, sólidos en suspensión y sólidos disueltos (medidos en las aguas filtradas).
- b) Contaminantes de naturaleza orgánica: demanda química de oxígeno (DQO) y carbono orgánico total (COT) (medidos en la fracción disuelta).
- c) Contaminantes de naturaleza inorgánica: conductividad, alcalinidad, dureza, sulfatos, nitratos, fosfatos, cloruros y metales (Na, K, Fe, Mn, Co, Zn y Cu), todos medidos en la fracción disuelta excepto la conductividad y la alcalinidad, medidas directamente en las aguas filtradas.

El término "disuelto" se utiliza aquí para describir las medidas llevadas a cabo en la fracción de MDC de las aguas filtradas, obtenida mediante filtración de las mismas con un filtro de jeringa de PTFE de 0,45 µm.

Con los datos obtenidos de la acumulación de contaminantes en el laboratorio, se ha llevado a cabo una simulación simplificada de una fábrica de papel. Para ello se ha utilizado un software comercial denominado FlowMac®, basado en una plataforma Extend®. La simulación es una herramienta muy útil y eficaz en costes para predecir la acumulación de contaminantes debida a un

mayor cierre de los circuitos de agua (D. Ravniak y col., 2004). Aunque hay referencias en la bibliografía de la simulación de la liberación de un contaminante durante el pulpado o en otras etapas del proceso, en la mayoría de los casos la liberación del contaminante o su distribución entre las diferentes corrientes de salida de una etapa se suponen constantes (J. Paris y col., 1999; A. Mittal y col., 2006). Sin embargo, los resultados obtenidos indican que, normalmente, la liberación de un contaminante a las aguas disminuye a medida que aumenta la carga contaminante de las mismas. Consecuentemente, la aplicación de modelos de liberación constante de contaminantes no puede ser extrapolada de forma segura a condiciones de operación muy diferentes, como las actuales condiciones de alto cierre de los circuitos de agua (J. Paris, 2000). En este trabajo se ha introducido un nuevo código a los bloques existentes de la simulación para calcular de forma continua en cada etapa de iteración el valor de concentración de cada especie utilizando las ecuaciones de liberación específicas de cada contaminante, dependientes de la concentración actual de ese contaminante en las aguas.

3.1. OBTENCIÓN DE LAS CURVAS DE ACUMULACIÓN DE LOS CONTAMINANTES

En las **Figuras 5-7** se recogen, a modo de ejemplo, las curvas de acumulación de los principales contaminantes analizados. Como puede observarse, a altos consumos de agua fresca ($20\text{-}10\text{ m}^3/\text{t}$), la acumulación de contaminantes es bastante lenta comparada con la acumulación de contaminantes a bajos consumos de agua fresca (especialmente a consumos menores de $5\text{ m}^3/\text{t}$), donde la acumulación se hace exponencial. Las curvas de ajuste representadas en las figuras se corresponden con un modelo potencial, que es el que mejor ajusta los datos experimentales (los coeficientes de determinación fueron siempre $R^2 > 0,97$, excepto en el caso de la alcalinidad). Este tipo de ajuste o similares (hiperbólicos) también ha sido obtenido con anterioridad por otros autores (P. Heller y col., 1979; D. Ravniak y A. Moze, 2004).

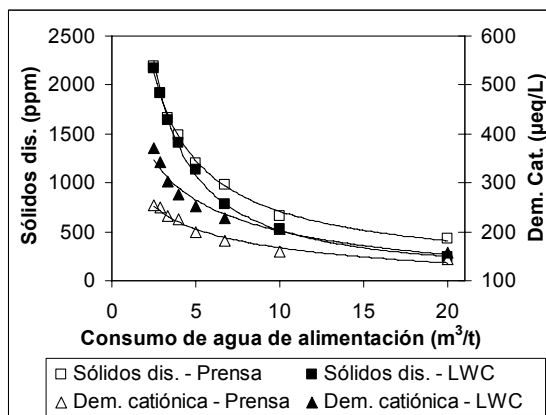


Figura 5.- Acumulación de sólidos disueltos y demanda catiónica. Fuente: Publicación I.

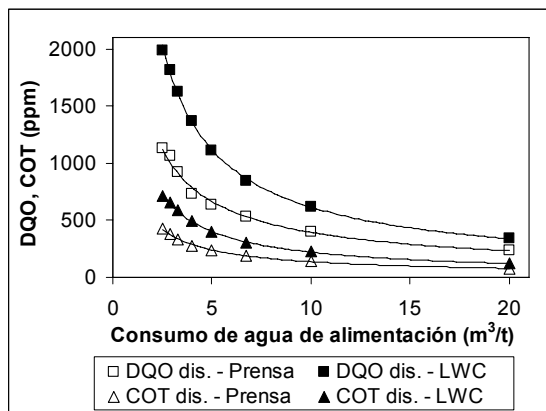


Figura 6.- Acumulación de DQO y COT disuelto. Fuente: Publicación I.

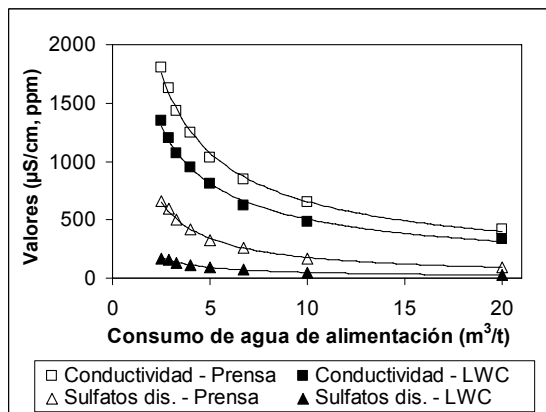


Figura 7.- Acumulación de conductividad y sulfatos disueltos. Fuente: Publicación I.

Se ha observado en estos ensayos que la acumulación de contaminantes no alcanza el estado estacionario para ninguna de las variables analíticas estudiadas después de ocho ciclos de acumulación. Este hecho también ha sido observado por otros autores, independientemente de la metodología utilizada para simular la acumulación de contaminantes, cuando se utilizan elevados grados de cierre (sin utilización de agua fresca entre ciclos de acumulación). E. Vendries y H. Pfromm (1998), por ejemplo, llevaron a cabo 15 ciclos de acumulación, también a un grado de cierre del 100%, y tampoco observaron que se llegara al estado estacionario para los contaminantes analizados (aluminio, azufre, sodio y cloro). Sin embargo, otros autores como por ejemplo D. Belosinschi y E. Bobu (2007), han observado que la acumulación de MDC llegaba al estado estacionario después de tan sólo 6-7 ciclos de acumulación, utilizando un grado de cierre menor (80%).

Ambos resultados pueden justificarse a la vista de los trabajos de Y. Xu e Y. Deng (2004), quienes demostraron que, contrariamente a lo que sería natural pensar, cuanto mayor es el grado de cierre simulado, más ciclos de acumulación

son necesarios para llegar a la concentración de equilibrio de los diferentes contaminantes. Para el caso del sodio y del calcio, obtuvieron que para alcanzar el 99% de la concentración final de equilibrio se necesitarían 21, 29, 44 y 90 ciclos de acumulación cuando el grado de cierre es 80%, 85%, 90% y 95%, respectivamente.

Para caracterizar la acumulación de cada contaminante individual se ha recurrido a la definición de un factor de acumulación (AF), definido como el cociente entre la concentración final del contaminante tras ocho ciclos de acumulación (C8) menos su concentración en el agua fresca (C0), y la concentración del contaminante tras el primer ciclo de acumulación (C1) menos su concentración en el agua fresca (C0) (**Ecuación 1**). Este AF indica cuán rápido se acumula un contaminante durante los ocho ciclos, teóricamente el valor máximo que podría alcanzar sería ocho, dado que sólo se han llevado a cabo ocho ciclos de acumulación. Siguiendo la nomenclatura introducida por S.D. Alexander y R.J. Dobbins (1977), las sustancias que no tienen afinidad por las fibras y otros componentes papeleros se denominan "no substantivas" y tendrían AF muy altos, cercanos a ocho, mientras que las sustancias que muestran cierto grado de adsorción sobre las fibras y otros componentes se denominan "substantivas" y tendrían AF inferiores. La **Tabla 2** recoge los AF calculados para todos los contaminantes, para papel prensa y papel estucado ligero, excepto para el Fe, Mn, Co, Zn y Cu, presentes sólo en trazas en las aguas.

$$(AF)_i = \frac{(C8)_i - (C0)_i}{(C1)_i - (C0)_i} \quad (\text{Ecuación 1})$$

Tabla 2.- AF para los diferentes contaminantes. Fuente: Publicación I.

| Parámetro | AF (Prensa) | AF (LWC) |
|------------------------------|-------------|----------|
| Sólidos totales | 4,5 | 4,6 |
| Sólidos disueltos | 5,1 | 9,0 |
| Demanda catiónica | 1,8 | 2,4 |
| DQO disuelta | 4,8 | 5,8 |
| COT disuelto | 5,6 | 4,9 |
| Conductividad | 4,4 | 4,0 |
| Sulfatos disueltos | 6,8 | 6,2 |
| Alcalinidad | 1,9 | 1,4 |
| Dureza disuelta | 5,1 | 2,8 |
| Cloruros disueltos | 4,3 | 6,2 |
| Nitratos disueltos | 4,3 | 4,0 |
| Ortofosfatos disueltos | 3,6 | 4,0 |
| Ca disuelto | 5,1 | 2,7 |
| Mg disuelto | 4,1 | 2,8 |
| Na disuelto | 5,1 | 8,5 |
| K disuelto | 3,3 | 2,9 |
| Fe, Mn, Co, Zn, Cu disueltos | - | - |

De acuerdo con estos AF, se observa que la materia orgánica, medida a través de la DQO o el COT, presenta una mayor tendencia a la acumulación

($AF \approx 5$) que la materia inorgánica, medida como conductividad ($AF \approx 4,2$), al igual que han constatado otros autores (E. Vendries y P.H. Pfromm, 1998). Sin embargo, hay sales específicas, especialmente aniones, que tienen una baja afinidad por las fibras y son más susceptibles a acumularse en las aguas que otras sales o que la materia orgánica, como por ejemplo los sulfatos, que se acumulan en mayor extensión que otros cationes o aniones monovalentes (ver datos de alcalinidad y dureza) (E. Vendries y P.H. Pfromm, 1998; A. Mittal y col., 2006). La acumulación de sólidos totales y disueltos es cercana a la media entre la materia orgánica (DQO, COT) y la inorgánica (conductividad). La acumulación de materia aniónica, medida mediante la demanda catiónica, es inferior a la acumulación de la materia orgánica, indicando que la materia orgánica contribuye sólo parcialmente a la carga negativa del sistema (X. Zhang y col., 1999; D. Ravniak y A. Moze, 2004).

En general, se ha observado una liberación de contaminantes de naturaleza orgánica mayor en el papel estucado que en el papel prensa (en torno a un 40-80% mayor), justificable por la presencia de ligantes en el estucado del papel, que pueden representar aproximadamente un 10-20% en peso del estucado (G.M. Laudone y col., 2004) y que pueden liberarse fácilmente durante el pulpado. En cuanto a la liberación de materia inorgánica, en la mayoría de los casos es mayor la contaminación en el papel prensa que en el papel LWC, un 25-35% mayor en el caso de la conductividad, a consecuencia fundamentalmente de la dureza (un 40-170% mayor) y los sulfatos (casi un triple mayor). El mayor valor de dureza disuelta se puede justificar debido al menor pH de las aguas obtenidas en la desintegración de papel prensa comparado con el obtenido con el papel LWC, de acuerdo a la mayor solubilidad a pH más bajos del principal componente de la dureza: el carbonato cálcico (S. J. Severtson y col., 1999). En el caso de otras sales, como los cloruros, nitratos, fosfatos y metales la liberación observada fue muy similar para ambos tipos de papel y sólo la alcalinidad fue mayor en el caso del papel estucado ligero que en el de papel prensa, justificable por el uso de pigmentos de estucado y por la mayor proporción de revistas utilizadas en la materia prima para la fabricación de papel estucado. Por último, los parámetros de contaminación generales como los sólidos totales o disueltos fueron muy similares en ambos tipos de papeles.

Los resultados obtenidos también han mostrado que la liberación de contaminantes durante el pulpado disminuye a medida que aumenta la carga contaminante de las aguas, especialmente en el caso de especies "substantivas". Para caracterizar cómo varía la liberación de contaminantes a lo largo de los ciclos de acumulación se ha definido un factor de liberación (RF), que cuantifica la máxima diferencia en la liberación de contaminantes (entre el primer y el último ciclo de acumulación), definido como la relación entre la liberación de contaminante en el primer ciclo de acumulación (R1) y la liberación del mismo contaminante en el último ciclo (R8), ambas expresadas en kg/t (**ecuación 2**). Si el valor del RF es cercano a 1 significa que la liberación del contaminante es similar tanto a bajos como a altos niveles de contaminación de las aguas. Si el RF es superior a 1, la liberación del contaminante es cada vez menor en cada ciclo, a

medida que las aguas tienen una mayor carga contaminante. Los valores de $RF < 1$ también son posibles pero no se han obtenido. La **Tabla 3** recoge los factores de liberación calculados para los diferentes contaminantes analizados.

$$(RF)_i = \frac{(R1)_i}{(R8)_i} \quad (\text{Ecuación 2})$$

Tabla 3.- RF para los diferentes contaminantes. Fuente: Publicación I.

| Parámetro | RF (Prensa) | RF (LWC) |
|------------------------------|-------------|----------|
| Sólidos totales | 2,4 | 1,7 |
| Sólidos disueltos | 1,5 | 1,0 |
| Demanda catiónica | 8,0 | 5,0 |
| DQO disuelta | 2,3 | 1,7 |
| COT disuelto | 1,9 | 1,8 |
| Conductividad | 2,4 | 2,2 |
| Sulfatos disueltos | 1,2 | 1,1 |
| Alcalinidad | 11,7 | 12,7 |
| Dureza disuelta | 1,8 | 4,2 |
| Cloruros disueltos | 1,6 | 1,1 |
| Nitratos disueltos | 2,4 | 2,3 |
| Ortofosfatos disueltos | 2,9 | 2,5 |
| Ca disuelto | 1,6 | 2,6 |
| Mg disuelto | 2,2 | 4,0 |
| Na disuelto | 1,9 | 1,4 |
| K disuelto | 2,9 | 3,7 |
| Fe, Mn, Co, Zn, Cu disueltos | - | - |

De acuerdo a estos RF, los sulfatos son los contaminantes que se ven menos afectados por la carga contaminante de las aguas, y su liberación es aproximadamente constante en cada etapa de acumulación. Este es el comportamiento predicho para especies “no substantivas”. Los cloruros y los sólidos disueltos tienen un comportamiento cercano al de los sulfatos. La materia orgánica (como DQO y COT) y la materia inorgánica (conductividad) tienen un RF parecido, en torno a dos, lo que indica que en el último ciclo de acumulación se liberó en torno a la mitad de los contaminantes que se liberaron en el primer ciclo de acumulación. La mayor influencia de la carga contaminante sobre la liberación de un contaminante se da en el caso de la demanda catiónica y la alcalinidad: la liberación en los últimos ciclos de acumulación puede ser tan baja como un 10% de la liberación que se obtuvo durante el primer ciclo.

Para implementar estas observaciones en la simulación del proceso de fabricación fue necesario ajustar de forma matemática la liberación de un contaminante específico (en kg/t de papel) con respecto a la concentración actual de este contaminante en las aguas, obteniéndose así las determinadas “curvas de liberación” de los diferentes contaminantes. En las **Figuras 8 y 9** se recogen algunos ejemplos de las curvas obtenidas, en concreto para el COT y los sulfatos. También se representan los ajustes matemáticos correspondientes (ajustes

polinómicos de segundo orden para todos los contaminantes excepto en el caso de los sulfatos, ajuste lineal).

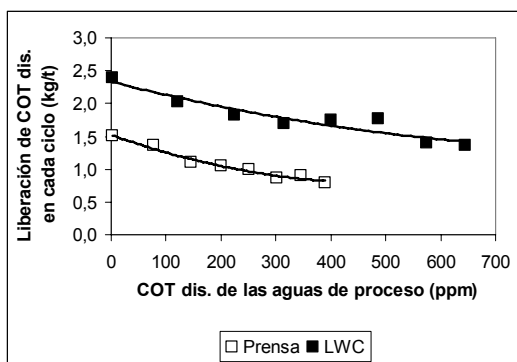


Figura 8.- Curva de liberación para el COT disuelto en función de la carga contaminante presente en las aguas de proceso. Fuente: Publicación I.

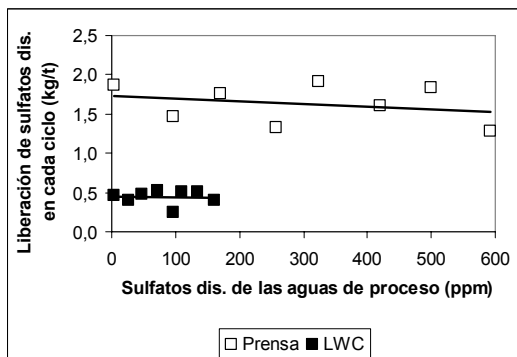


Figura 9.- Curva de liberación para los sulfatos disueltos en función de la carga contaminante presente en las aguas de proceso. Fuente: Publicación I.

3.2. APLICACIÓN DE LOS RESULTADOS A UNA SIMULACIÓN

Los resultados experimentales obtenidos en el laboratorio se han implementado en una simulación simple del proceso de fabricación de papel con el fin de mejorar la simulación del proceso, especialmente en condiciones de elevado cierre de los circuitos de agua, comparando los resultados obtenidos suponiendo un coeficiente de liberación de contaminantes variable (el más ajustado a la realidad de acuerdo con los resultados obtenidos) y un coeficiente de liberación constante (el empleado habitualmente).

En el caso de especies típicamente substantivas como la DQO o el COT disuelto, se han obtenido diferencias muy importantes incluso a elevados consumos de agua de alimentación. De acuerdo a sus similares valores de RF, el comportamiento de ambos contaminantes fue muy parecido. En el caso del papel

prensa, la relación entre la DQO disuelta considerando una liberación constante y una variable osciló entre el 1,36 y 2,22, y entre 1,18 y 1,85 en el caso del COT disuelto (**Figura 10**). Para el papel LWC, estos cocientes oscilaron entre 1,15 y 1,64 y desde 1,17 a 1,63, respectivamente. Como un ejemplo de la relativa poca influencia de usar coeficientes de liberación variable en vez de constante para especies no substantivas, se recoge el caso de los sulfatos (**Figura 11**).

Las principales diferencias entre suponer una liberación constante o variable de un contaminante específico se encuentran cuando los consumos de agua fresca son muy pequeños (cuando la carga contaminante de las aguas es más elevada) y para aquellos contaminantes con RF más elevados. Cuando se lleva a cabo la simulación de circuitos cerrados de agua, el uso de este tipo de curvas de liberación de contaminantes se hace estrictamente necesarias porque las concentraciones reales de los contaminantes en los circuitos pueden ser 2 o 3 veces inferiores a las calculadas asumiendo una liberación constante de contaminantes.

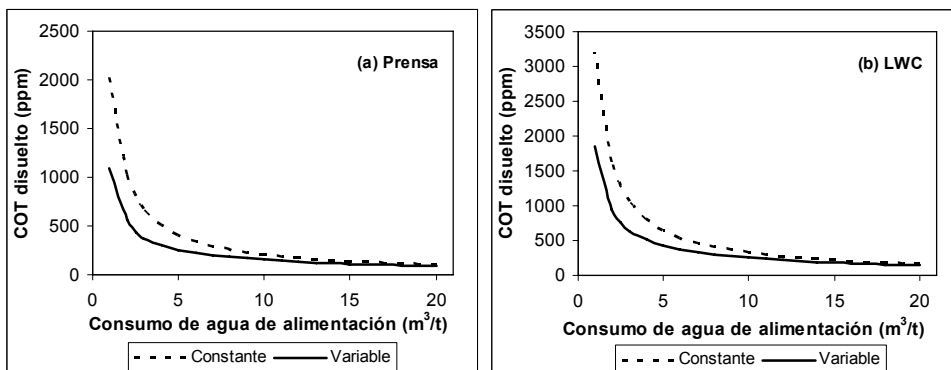


Figura 10.- Diferencia entre suponer una liberación constante o variable de COT en la simulación del cierre de los circuitos. Fuente: Publicación I.

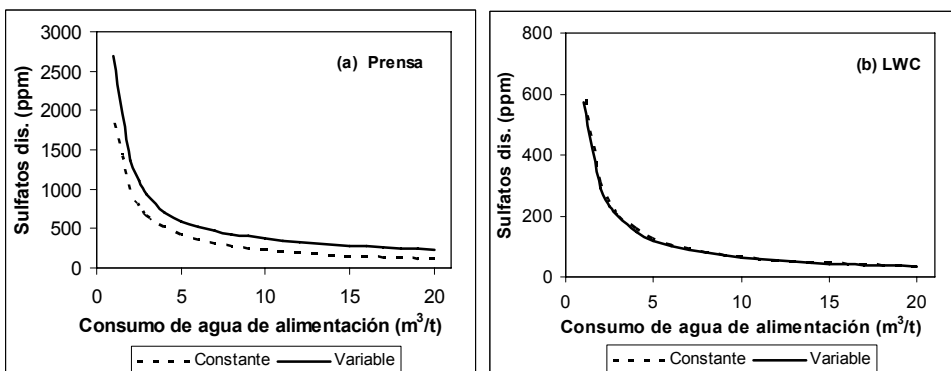


Figura 11.- Diferencia entre suponer una liberación constante o variable de sulfatos en la simulación del cierre de los circuitos. Fuente: Publicación I.

4. CUANTIFICACIÓN DE "STICKIES" EN UNA LÍNEA DE DESTINTADO E IDENTIFICACIÓN DE LA NATURALEZA Y ORIGEN DE LOS COMPUESTOS MÁS PROBLEMÁTICOS

Como ya se ha indicado, uno de los principales problemas asociados a la utilización de papel recuperado como materia prima es la presencia de compuestos formadores de depósitos adherentes, denominados "stickies" (S.-B. Park y col., 2004; W. Spiess y K. Renner, 2004; T. Delagoutte, 2005; K. Patrick, 2006).

Uno de los aspectos que hay que tener en cuenta para entender la fenomenología asociada a los "stickies" es su naturaleza extremadamente compleja que hace muy difícil su cuantificación. Por esta razón se han propuesto un gran número de métodos de cuantificación (R.D. Haynes, 2003; M.C. Monte y col., 2004; T. Sarja y col., 2004; R.L. De Jong, 2004; H.L. Lee y J.M. Kim, 2006; X.-S. Chai y col., 2006; D. MacNeil y col., 2006). Cada uno de estos métodos tiene sus ventajas y sus limitaciones. En la mayoría de los casos, las principales limitaciones están relacionadas con su reproducibilidad y por el hecho de que obtienen buenos resultados sólo para un tipo de "stickies" específico. Aunque estudios recientes han intentado comparar diferentes métodos de cuantificación, con el fin de seleccionar el más conveniente (R.A. Venditti y col., 2002 y 2005; M.R. Doshi y col., 2003a y 2003b; D. MacNeil y col., 2006), el caso es que aún no se ha podido establecer un método de cuantificación universal. Sin embargo, la cuantificación de "stickies" es esencial para poder controlar los problemas asociados a la formación de depósitos en las fábricas: es importante para poder controlar la calidad de las materias primas, para el diseño de productos reciclables, para caracterizar el comportamiento de los contaminantes bajo diferentes condiciones, para determinar la eficacia de determinados programas de control, etc. Además, esta necesidad se ha incrementado en los últimos años debido a la menor calidad del papel recuperado disponible, que incrementa la cantidad de contaminantes introducidos al sistema, y al cierre de los circuitos de agua, que provoca una mayor acumulación de esos contaminantes en las aguas.

Dada la complejidad de la naturaleza de los "stickies" también es muy importante la identificación de cuáles son los compuestos formadores de depósitos adherentes más críticos durante la fabricación de papel. En los depósitos de "stickies" aparecen prácticamente todos los compuestos que se pueden encontrar en la pasta (fibras, finos, cargas, aditivos, adhesivos, etc.) (T. Sarja, 2007) pero sólo unos pocos son los verdaderamente problemáticos, por su carácter activo en la formación de depósitos y por su difícil eliminación a lo largo del proceso. Estos compuestos se suelen denominar "stickies" recalcitrantes. Una vez identificados es más fácil determinar cuál es el origen del problema y enfocar adecuadamente las correspondientes estrategias de control y eliminación. Se puede actuar, por ejemplo, llevando a cabo un buen control de calidad del papel recuperado utilizado como materia prima, aunque este tipo de estudios es muy limitado (C. Ackermann y col., 2002; H.-J. Putz, 2003; B. Cao y O. Heise, 2005),

especialmente en el caso de la producción de papeles gráficos (N.N-C. Hsu y col., 1997; M. Muvundamina, 1997).

De acuerdo a estas necesidades, se han llevado a cabo dos estudios complementarios cuyo objetivo principal es un conocimiento más profundo de la fenomenología asociada a la formación de depósitos adherentes:

- (a) El desarrollo y aplicación de un método de cuantificación integral de "stickies" en una línea de destintado, basado en la complementariedad de diferentes métodos de cuantificación para diferentes tipos de "stickies". En base a estos datos se ha caracterizado de forma completa la eficacia de una línea de destintado convencional (**Publicaciones II y III**).
- (b) La identificación de los compuestos más importantes involucrados en la formación de depósitos ("stickies" recalcitrantes) con el fin de analizar después su comportamiento a través de la línea de destintado e identificar su origen (**Publicación IV**).

4.1. DESARROLLO Y APLICACIÓN DE UNA METODOLOGÍA PARA LA CUANTIFICACIÓN INTEGRAL DE "STICKIES" EN UNA LÍNEA DE DESTINTADO

Existen muchas formas de cuantificar "stickies", tanto por las técnicas de preparación de la muestra utilizada como por el propio método analítico empleado. Como se ha comentado anteriormente, las técnicas de análisis de los "stickies" de mayor tamaño ("macrostickies") están estandarizadas. Estos métodos, con ligeras diferencias entre ellos, son: el método TAPPI T277 (TAPPI, 2007), el método INGEDE nº 4 y el método ISO basado en el tamizado y bien la inspección visual (ISO 15360-1:2000) o el análisis de imagen (ISO 15360-2:2001). Sin embargo, no ocurre lo mismo con la determinación de los "stickies" de menor tamaño: los "microstickies" y los "stickies" secundarios o potenciales.

El objetivo fijado en esta tesis es cuantificar la evolución de los "stickies" a lo largo del proceso de la forma más completa, representativa y sencilla posible.

4.1.1. Desarrollo de una metodología integral para la cuantificación de "stickies"

En esta tesis doctoral se presenta una solución integral para la caracterización completa de los "stickies". Para ello se han determinado cuatro tipos diferentes de "stickies": "stickies" totales, "macrostickies", "microstickies" y "stickies" secundarios o potenciales. De esta manera, se obtiene una visión completa de cómo evolucionan cada uno de los diferentes tipos de "stickies" a lo largo del proceso. La información que aporta cada uno de los métodos de cuantificación es diferente y complementaria con el resto.

“Stickies” totales. Se han determinado mediante la extracción de la pasta con diclorometano. La extracción con disolventes como diclorometano, triclorometano, dimetilformamida, tetrahidrofurano, o éter metil tert-butilico se ha usado de forma extensiva para la cuantificación de “stickies” (J. Sjöstrom y col., 1987; X.Y. Guo y M. Douek, 1996; H. Johansson y col., 2003; R.A. Venditti y col., 2005; D. MacNeil y col., 2006). El diclorometano ha demostrado ser más selectivo a “stickies” que otros disolventes (como por ejemplo la dimetilformamida), que aunque tienen la ventaja de alcanzar rendimientos más altos también extraen otros componentes que no son verdaderamente “stickies”, como por ejemplo componentes de la lignina (D. MacNeil y col., 2006). La extracción con diclorometano es un buen indicador de los contaminantes que contiene la pasta y se ha demostrado que los depósitos orgánicos que se encuentran en la máquina de papel contienen numerosos compuestos extraíbles con diclorometano (alrededor de un 30-50%) (H. Johansson y col., 2003; T. Delagoutte y J. Brun, 2005). Otra ventaja de este método es la posibilidad de determinar la naturaleza de los compuestos involucrados en la formación del depósito mediante el análisis de los correspondientes extractos, por ejemplo con FTIR. De esta manera, se podrían identificar los compuestos más problemáticos y seguir su evolución a lo largo del proceso. Esta metodología se ha utilizado en la Publicación IV para determinar los “stickies” recalcitrantes.

La extracción con diclorometano se ha llevado a cabo de la siguiente forma. Primero, las muestras de pasta se secaron a 105 °C en un horno y después, se realizó la extracción de 10 g de pasta seca con diclorometano (150 mL) en un aparato de extracción Soxhlet durante 5 horas. El disolvente fue posteriormente recuperado con la ayuda de un rotavapor utilizando un matraz previamente tarado. El residuo obtenido, después de la evaporación del disolvente, se ha secado en un horno a 105 °C y finalmente, se ha pesado. El contenido en extractivos se calcula de forma gravimétrica, y se expresa como g/kg de pasta seca. Estas medidas se llevaron a cabo por duplicado.

“Macrostickies” o “stickies” primarios. En primer lugar, la pasta se tamizó sobre una rejilla Somerville con ranuras de 150 µm de acuerdo con la norma TAPPI T 275 sp-02 en las siguientes condiciones: consistencia inferior al 1%, tiempo 20 minutos y 75 g de pasta seca en cada ensayo. Los contaminantes que permanecen en la superficie de la rejilla fueron recogidos mediante lavado con agua presurizada. Esta suspensión de contaminantes se filtró en un formador de hojas Rapid Köthen a través de un filtro negro. Después del drenaje, un papel estucado (suministrado por Voith A.G.) se colocó encima del filtro negro y ambos se secaron a vacío durante 10 minutos. Posteriormente, al quitar el papel estucado del filtro negro, los “stickies” aparecen como motas blancas sobre la superficie negra del filtro. Después de un lavado, para eliminar residuos del papel estucado y material fibroso, el filtro negro con los “stickies” se seca de nuevo en las mismas condiciones que antes, con un papel siliconado encima. Finalmente, los “stickies” se cuantifican por análisis de imagen tras escanear la muestra en un “dot-counter”, de acuerdo con el método INGEDE nº 4, expresándose los

resultados en mm²/kg de pasta seca. Estas medidas se llevaron a cabo por duplicado.

“Microstickies” y “stickies” secundarios. Aparte de los métodos de extracción con disolventes que, con el adecuado pretratamiento de la muestra, también pueden utilizarse para medir “microstickies” y “stickies” secundarios (H. Johansson y col., 2003; T. Delagoutte y col., 2005), existen otros muchos métodos de cuantificación aunque uno de los grupos más utilizados es el de los métodos de deposición. En estos métodos se provoca la formación de depósitos sobre varios sustratos: plástico, metal, tela de formación de la máquina de papel, etc. (U. Welkener y col., 1993; M.R. Doshi y col., 1997; B.B. Sitholé y col., 1997; M.C. Monte y col., 2004; L. Kanto Öqvist y col., 2005; H.L. Lee y J.M. Kim, 2006), a veces con la ayuda de polímeros catiónicos para provocar la desestabilización de los “stickies” secundarios (B. Carré y col., 1998; M.C. Monte y col., 2004; Método INGEDE nº 6). La cantidad de deposición se determina por extracción, por gravimetría o por análisis de imagen.

Los “microstickies”, en teoría, cubren el intervalo de tamaño entre 1-5 µm y 150 µm. Sin embargo, son muy difíciles de separar selectivamente de los “stickies” de tamaño menor a 1-5 µm. Por ello, en este trabajo se ha considerado como “microstickies” a todos los “stickies” de tamaño menor de 150 µm. La determinación de estos “stickies” se ha llevado a cabo mediante el rotor de deposición de la Universidad Complutense de Madrid, sin desestabilización de la materia disuelta y coloidal (M.C. Monte, 2000; M.C. Monte y col., 2004). Los “stickies” potenciales o “stickies” secundarios se forman cuando las sustancias perjudiciales, menores de 150 µm en nuestro caso, se aglomeran y se hacen pegajosas después de ser desestabilizadas por su interacción con polímeros, cambios bruscos de pH o conductividad, por fuerzas de cizalla, etc. En la metodología propuesta se usa polietilenimina (PEI) como agente de desestabilización previo a la utilización del rotor de deposición. La cantidad de PEI añadida fue la teórica necesaria para alcanzar el punto isoelectrico de la muestra.

Los primeros 15 L que pasan a través del Somerville cuando se lleva a cabo la determinación de “macrostickies” fueron utilizados para la determinación de los “microstickies” y los “stickies” secundarios. Estas aguas fueron filtradas a través de una jarra de drenaje dinámico (DDJ) con una rejilla metálica de 250 µm de tamaño de ranura para eliminar la fracción de fibras sin eliminar los “stickies”. En ambos casos, se utilizaron 1,8 L de muestra para los ensayos de deposición. Estos ensayos se llevan a cabo durante 1 h a 50 °C. Los “stickies” se recogen en las láminas de acero inoxidable interna y externa y son cuantificados después por análisis de imagen utilizando un programa informático desarrollado por la Universidad Complutense de Madrid. Los resultados obtenidos por estos métodos son el porcentaje de área cubierta en las láminas de acero inoxidable (A. Blanco y col., 2000; M.C. Monte, 2000; M.C. Monte y col., 2004). Todos los experimentos fueron realizados por triplicado.

Dado que no todos los “microstickies” y “stickies” secundarios pasan a través de las ranuras del Somerville con los primeros 15 L, y dado que parte de la materia disuelta y coloidal se puede desestabilizar y aglomerar durante la recogida y la dilución de las muestras, se llevaron a cabo algunos estudios preliminares para cuantificar este efecto. Se demostró que más de un 70% de los “microstickies” y “stickies” secundarios eran recogidos durante los primeros 15 L con un error medio siempre por debajo del 10% (datos no publicados).

4.1.2. Aplicación de la metodología integral de cuantificación de “stickies” en una línea de destintado

En la **Figura 12** se muestra un diagrama simplificado de la línea de destintado donde se indican los puntos de muestreo seleccionados para llevar a cabo este estudio.

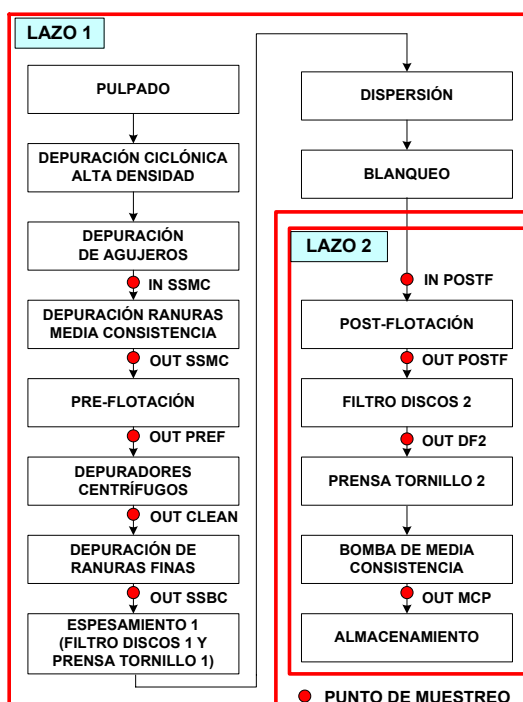


Figura 12.- Diagrama de flujo y puntos de muestreo a lo largo de la línea de destintado estudiada. Fuente: Publicación II.

4.1.2.1. Eficacia de eliminación global de cada tipo de “stickies”

Antes de llevar a cabo un análisis detallado etapa por etapa, se analizan los resultados de eficacia global para cada uno de los tipos de “stickies”.

“Stickies” totales. En el caso de los “stickies” totales se llevaron a cabo dos muestreos (Publicación III) mientras que para el resto de métodos de cuantificación sólo se hizo un muestreo (Publicación II). En los dos muestreos, la eficacia de eliminación de los “stickies” totales a lo largo de la línea de destintado osciló entre el 81% (cuando el nivel inicial de “stickies” era superior: 11,1 g/kg) y el 92% (cuando el nivel inicial de “stickies” era inferior: 5,8 g/kg). El primer lazo es el más crítico en la eliminación de “stickies” totales, elimina un 72% del total de “stickies” que entran a la línea. El segundo lazo redujo en el primer muestreo un 9% adicional y en el segundo, un 19% adicional. Las etapas de proceso más eficientes en la eliminación de extractivos son la preflotación (ver OUT PREF) y la segunda etapa de espesado (lazo 2) (ver OUT DF2). En la **Figura 13** se recoge la variación del contenido en “stickies” totales a lo largo de la línea.

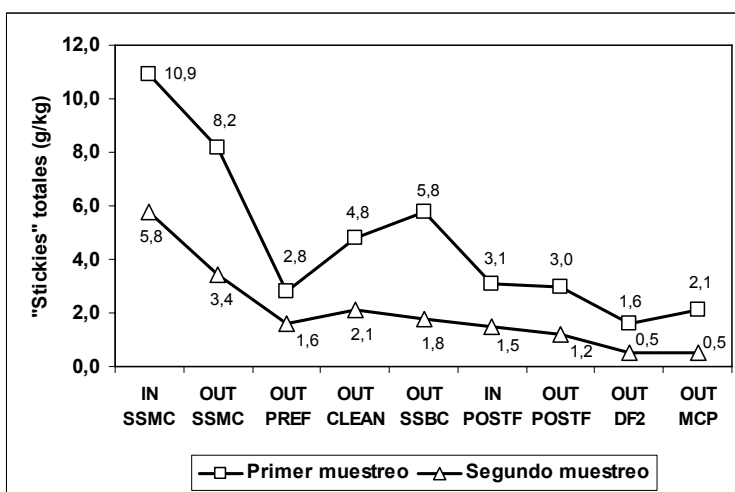


Figura 13.- Contenido de “stickies” totales a lo largo de la línea de destintado (primer y segundo muestreo). Fuente: Publicación III.

La eliminación de “stickies” totales es mayor que en otros casos recogidos en la literatura, obtenidos en líneas de destintado que producen también papel prensa, donde la eficacia de eliminación de la línea es de un 70% aproximadamente (H. Johansson y col., 2003; T. Delagoutte y J. Brun, 2005). En estos estudios, el primer punto de la línea donde se toma la muestra es la salida del pulper (lo que debería hacer que sus eficacias globales de eliminación fueran mayores). No obstante, el contenido inicial de “stickies” totales era también superior. Si consideramos el primer punto común de este estudio y los recogidos

en la bibliografía, la entrada a la preflotación, se obtiene que el contenido en “stickies” totales era 12,6 g/kg en el caso de H. Johansson y col. (2003) y 13,3g/kg en el caso de T. Delagoutte y J. Brun (2005), mientras que en el presente estudio es 8,2 g/kg en el caso del primer muestreo y 3,4 g/kg en el caso del segundo muestreo. La **Figura 14** muestra la eficacia de eliminación de “stickies” determinada en diferentes estudios, expresada como el contenido inicial de “stickies” a la entrada de la preflotación frente al nivel de “stickies” residual al final de la línea (pasta final). Se observa una clara correlación lineal, que indica que la eficacia de eliminación de “stickies” es muy similar en las tres líneas de destintado que incluye la comparativa, y que el contenido de “stickies” al inicio de la línea es el que determina el nivel residual de “stickies” al final de la misma y, por tanto, la calidad de la pasta final. Con estos resultados se vuelve a demostrar la importancia de la calidad del papel recuperado para la producción de papel.

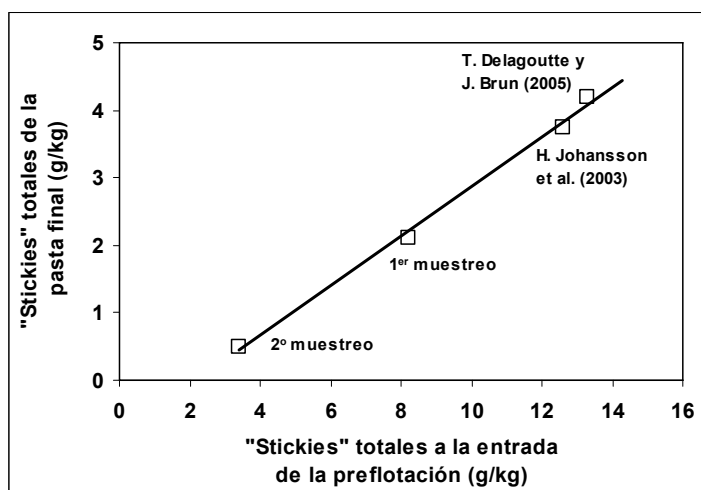


Figura 14.- Comparación entre los “stickies” totales de la pasta final con respecto a la entrada de la preflotación. Fuente: Publicación III.

“Macrostickies”. La evolución del contenido en “macrostickies” se representa en la **Figura 15**. Los resultados muestran que un 90% del total de “macrostickies” se eliminan en la línea de destintado. Dado que la primera muestra considerada es la entrada a las ranuras de media consistencia, y no la salida del pulper, la eficacia total de eliminación podría subir hasta un 94-95% (suponiendo un 30% de eliminación en la etapa de depuración gruesa). Los “macrostickies” también se eliminan de forma preferente en el lazo 1. Al final del lazo 1, el nivel de “macrostickies” era de 200 mm²/kg y a lo largo del lazo 2, cuando la pasta se diluye con agua procedente de la máquina de papel, se produce un pequeño incremento hasta valores de alrededor de 300 mm²/kg. Como era de esperar, la depuración con ranuras finas fue la unidad más eficiente en la eliminación de “macrostickies” (ver OUT SSBC).

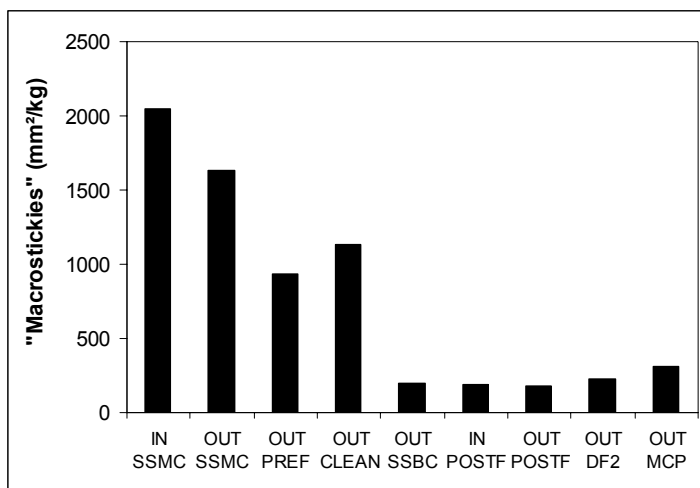


Figura 15.- Evolución del contenido de “macrostickies” a lo largo de la línea de destintado. Fuente: Publicación II.

La comparación de estos datos con otros estudios publicados muestra que la fábrica analizada tiene una alta eficacia de eliminación de “macrostickies”. En un estudio llevado a cabo en 16 plantas de destintado norteamericanas utilizando periódicos y revistas como materia prima, la eficacia media de eliminación de “macrostickies” fue de un 64,5%, con un cuartil superior del 82%. Se constató que las líneas de destintado equipadas con ranuras de 0,15 mm y de menor tamaño tenían una eliminación media de “macrostickies” del 75%, mientras que el resto de sistemas tenían eficacias de eliminación de “macrostickies” de aproximadamente un 55-60% (B. Cao y col., 2003). En otras fábricas europeas se han constatado eficacias de eliminación por encima del 80% e incluso hasta un 95-99% (O.U. Heise y col., 2000).

La elevada eficacia de eliminación de “macrostickies” se debe a los significativos avances en la depuración con ranuras finas, en la depuración ciclónica y en la flotación durante los últimos 20 años. Gracias a estos avances, el contenido final de “macrostickies” en una fábrica moderna se puede considerar que varía de 200 a 400 mm²/kg (B. Cao y col., 2003).

“Microstickies” y “stickies” secundarios. La eliminación global de “microstickies” en la línea de proceso es alrededor de un 50%, inferior a la de los “macrostickies” y a la de los “stickies” totales. Como puede observarse en la **Figura 16**, la cantidad de “microstickies” disminuye de forma progresiva a lo largo del proceso excepto en tres etapas: el aceptado de la depuración de ranuras de media consistencia (ver OUT SSMC), el aceptado de la depuración de ranuras finas (ver OUT SSBC) y el aceptado del filtro de discos 2 (ver OUT DF2).

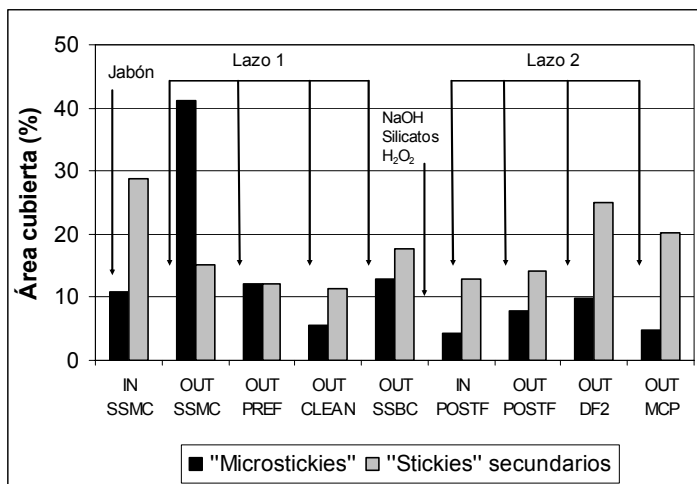


Figura 16.- Evolución del contenido en “microstickies” y “stickies” secundarios a lo largo de la línea de destintado. Fuente: Publicación II.

Si se analizan las medidas de “stickies” secundarios (**Figura 16**), se observa que la eliminación global obtenida a lo largo de la línea es cercana al 20%, muy inferior a la obtenida para el caso de los “microstickies” y los “macrostickies”. La unidad más eficaz en la eliminación de “microstickies” y “stickies” secundarios es la preflotación.

Como cabía esperar, los valores de los “stickies” secundarios son mayores que los de “microstickies”, dado que en la metodología propuesta se miden tanto “microstickies” como “stickies” secundarios de forma conjunta. No obstante, existe una excepción en la salida de la depuración de ranuras de media consistencia (OUT CLEAN), que se analizará posteriormente más en detalle.

4.1.2.2. Eficacia de eliminación de “stickies” en cada etapa del proceso

A continuación se estudia la eficacia de las distintas etapas del proceso en cuanto a la eliminación de los diferentes tipos de “stickies” considerados.

Etapla 1. Depurador de ranuras de media consistencia de 0,25mm de tamaño. Esta unidad elimina, por término medio, un 34% de los “stickies” totales (25% en el primer muestreo y un 43% en el segundo) y alrededor de un 20% de los “macrostickies” (ver OUT SSMC). Esta eliminación está de acuerdo con los valores obtenidos en otros estudios (R. Rienecker, 2001) en los que se eliminaban entre un 25% y un 38% de los “macrostickies”. Los depuradores de ranuras y los depuradores ciclónicos se consideran como las unidades más eficaces en la eliminación de “macrostickies” (H.L. Lee y J.M. Kim, 2006).

El fuerte incremento de los "microstickies", que prácticamente se multiplican por cuatro en esta unidad (OUT SSMC), se puede justificar como debido a un cambio brusco de los niveles de calcio. El jabón añadido a la pasta antes del proceso de depuración por ranuras puede reaccionar con el calcio presente en las aguas de dilución, formando "microstickies" de jabón-calcio. La transferencia de jabón de un lazo a otro del proceso se investigó más en detalle, bajo diferentes condiciones de proceso, para determinar si los depósitos de calcio-jabón que no se eliminan durante la preflotación se eliminaban en etapas posteriores y se constató que los "microstickies" de calcio-jabón eran eliminados antes de la etapa de postflotación en el lazo 2.

También puede contribuir a este fuerte incremento en el contenido en "microstickies" el hecho de que en las ranuras, debido a las fuerzas de cizalla, puede producirse una fragmentación de los "macrostickies" en "microstickies" y "stickies" secundarios (A. Faul, 2002). De esta manera, se observarían eficacias de eliminación de "macrostickies" muy altas pero muy bajas eficacias de eliminación de "microstickies" (incluso negativas). H. Johansson y col. (2003), por ejemplo, obtuvo un 70% de eliminación de "macrostickies" y un aumento del 25% de los "microstickies" cuando analizaron un sistema de depuración por ranuras de 3 etapas en cascada.

Con respecto a los "stickies" secundarios, se ha observado una reducción cercana al 50% en esta etapa. No obstante, la reducción en "stickies" secundarios podría ser bastante menor si se tiene en cuenta que el método de cuantificación utilizado mide "microstickies" y "stickies" secundarios de forma conjunta y el PEI añadido como agente de desestabilización, como se ha comentado anteriormente, ha podido modificar el carácter adherente de los aglomerados jabón-calcio y otros "microstickies" que pudieran estar presentes.

En esta etapa del proceso, la proporción de "macrostickies" con respecto al contenido total de "stickies" es elevada; consecuentemente, se observa una reducción global del contenido total de "stickies".

Etapas 2. Preflotación. La preflotación es la unidad de proceso más eficiente en la eliminación del contenido total de "stickies", con una reducción media en los dos muestreos del 59%, que es un valor superior a la eficacia de eliminación recogida en la bibliografía: 48% (H. Johansson y col., 2003) y 31% (T. Delagoutte y J. Brun, 2005) (ver OUT PREF). Esta eficacia de eliminación es intermedia entre la eliminación de "macrostickies" en esta etapa (43%) y la de "microstickies" (70%). En la bibliografía se puede encontrar que, mediante la aplicación de una tecnología avanzada de destintado por flotación, la eficacia de eliminación de "stickies" puede incrementarse hasta el 70% (T. Delagoutte, 2005). La principal ventaja de la flotación (comparada fundamentalmente con la depuración por ranuras) es su potencial para eliminar "microstickies" de la suspensión de pasta. De hecho, se ha constatado en varios trabajos de investigación que los "stickies" de pequeño tamaño, que no se pueden eliminar en

la depuración por ranuras, muestran las mejores eficacias de eliminación durante la flotación (O.U. Heise y col., 2000).

En esta etapa se ha obtenido una eliminación del 70% de los "microstickies" y un 20% de los "stickies" secundarios, siendo ésta la etapa más eficiente en cuanto a la eliminación de estos contaminantes. La eficacia de eliminación de "microstickies" obtenida es muy parecida al 78% de reducción determinado por H. Johansson y col. (2003), en este caso determinada mediante extracción con diclorometano. En este estudio también se determinó que la eficacia de eliminación se incrementa hasta un 96% en el caso de tamaños de partícula comprendidos entre 20 y 76 μm , lo que coincide con el intervalo teórico óptimo para la flotación.

Etapas 3. Depuradores ciclónicos. En esta etapa, el contenido total de "stickies" no disminuye, si no que aumenta significativamente, un 57% por término medio (72% en el primer muestreo y 41% en el segundo muestreo) (ver OUT CLEAN). Este mayor contenido de "stickies" totales puede ser causado por las aguas de dilución añadidas desde el tanque de filtrado claro del lazo 1, aunque el volumen de aguas de dilución añadido no es demasiado elevado. Otros estudios (H.L. Lee y J.M. Kim, 2006) han mostrado que la depuración por ranuras y los depuradores ciclónicos son las unidades más eficaces en la eliminación de "macrostickies". De hecho, una depuración por ranuras de cuatro etapas puede reducir el contenido en "macrostickies" hasta un 80% (H. Gassmann, 1998).

El contenido en "macrostickies" también ha aumentado en esta etapa, alrededor de un 20%. Sin embargo, se ha producido una reducción importante de los "microstickies" (54%) y una pequeña reducción de los "stickies" secundarios (7%). Esto implica que la proporción de "macrostickies" en los "stickies" totales es todavía muy importante.

Etapas 4. Depuración de ranuras finas de 0,15 mm. En esta etapa, el contenido en "stickies" totales aumentó en el primer muestreo y disminuyó en el segundo muestreo, prácticamente la misma cantidad, alrededor de un 20% (ver OUT SSBC). Consecuentemente, la depuración de ranuras finas no parece muy importante en la eliminación de "stickies" totales. La depuración de ranuras finas fue, sin embargo, la unidad más efectiva en la eliminación de macrostickies, un 82% de reducción de los "macrostickies" de entrada (que equivale a un 36% del total de "macrostickies" eliminados en la línea). Los depuradores de ranuras finas pueden eliminar "macrostickies" en un intervalo de 70-95% (X. Wang y col., 2003). Otros estudios, también han evidenciado que en una depuración de ranuras de cuatro etapas a baja consistencia se pueden conseguir reducciones muy elevadas de "stickies", de hasta un 85-90% (R. Rienecker, 2001).

La poca influencia de la etapa con respecto al contenido total de "stickies" se debe a los altos aumentos en el contenido de "microstickies" (aumentan un 130%) y de "stickies" secundarios (un 58%), que compensan la alta eficacia en la eliminación de "macrostickies". A partir de esta etapa, el contenido en

"macrostickies" se mantiene ya muy bajo pero hasta esta etapa, el contenido en "macrostickies" es una parte importante de los "stickies" totales. El aumento de los "microstickies" y "stickies" secundarios se debe a la fragmentación de parte de los "macrostickies" en "stickies" de menor tamaño debido a las fuerzas de cizalla presentes en esta etapa (A. Faul, 2002). También puede influir el efecto del uso de las aguas de dilución, donde suelen acumularse los "microstickies" (J.M. Garver y col., 1997).

Etapas 5. Secuencia espesamiento 1, dispersión y blanqueo. Esta secuencia produjo un 27% de eliminación del contenido total de "stickies" (ver IN POSTF). De acuerdo a datos publicados en la bibliografía (H. Johansson y col., 2003), la etapa de espesamiento del primer lazo puede eliminar alrededor de un 20% del contenido en extractivos. Consecuentemente, la dispersión y el blanqueo no parecen tener efectos considerables sobre el contenido en "stickies" totales de la pasta o sus efectos se compensan entre sí. La reducción de los "macrostickies" fue mínima (8%) mientras que la reducción de los "microstickies" fue muy importante (67%), debida fundamentalmente al espesamiento de las fibras que provoca una transferencia de "microstickies" desde la pasta a las aguas. La reducción de "stickies" secundarios fue moderada (27%).

Etapas 6. Postflotación. La postflotación eliminó un 16% del contenido total de "stickies" (ver OUT POSTF). Datos recogidos en la bibliografía han obtenido valores muy similares: 15,4% (H. Johansson y col., 2003). Otros estudios (T. Delagoutte y J. Brun, 2005) no midieron la eficacia de eliminación entre la entrada y la salida de la postflotación, aunque determinaron un 23% de incremento en el contenido de "stickies" totales desde la salida del dispersor a la salida de la postflotación. Esto podría explicarse si se asume que la muestra se tomó después del dispersor, pero antes de la etapa de dilución necesaria para llevar a cabo la preflotación. En este caso, la cantidad de agua de dilución necesaria es muy importante, dado que el dispersor trabaja a un 30% de consistencia aproximadamente mientras que la postflotación lo hace a un 1% y, por tanto, puede provocar un aumento importante del contenido de extractivos.

La reducción de "macrostickies" en esta etapa, y desde el inicio del lazo 2 es marginal (3%), dado que el contenido en "macrostickies" es aproximadamente aquel de la pasta final. Después de la etapa de ranuras finas, la cantidad de "macrostickies" con respecto a los "stickies" totales es despreciable. A partir de esta etapa, la mayoría de los "stickies" totales son "microstickies" y "stickies" secundarios. Los valores de "microstickies" y de "stickies" secundarios aumentaron ligeramente en esta etapa.

Etapas 7. Etapa final de espesamiento (disco de filtros 2 y prensa de tornillo 2). La etapa final de espesamiento eliminó, por término medio, un 44% del contenido total de "stickies" (ver OUT DF2 y OUT MCP). La bibliografía informa de reducciones desde la salida de la postflotación a la pasta final, que oscilan entre el 16% (H. Johansson y col., 2003) y el 39% (T. Delagoutte y J. Brun, 2005). El filtro de discos 2 se muestra como un equipo muy eficaz en la

eliminación de "stickies" totales (se observó un 55% de eliminación media). Sin embargo, la secuencia prensa de tornillo y bomba de media consistencia (final de la línea), provoca un aumento de la cantidad de "stickies" totales del 23%, debido posiblemente a las aguas de dilución necesarias para diluir la pasta desde un 16% de consistencia hasta un 6-7% aproximadamente.

El espesamiento tiene un importante efecto en la reducción de "stickies" totales en la pasta, sin embargo estos "stickies" pasan a las aguas con el filtrado. Este filtrado puede estar de nuevo en contacto con la pasta cuando se utiliza como agua de dilución, siendo una fuente constante de "stickies" si el agua se reutiliza en el proceso sin ningún tipo de tratamiento adicional (T.M. Garver y col., 1997; H.-J. Putz, 2000; H.L. Lee y J.M. Kim, 2006). Los procesos de flotación por aire disuelto, filtración a presión y filtración con membranas pueden utilizarse para evitar este tipo de situaciones (L. Hamann y J. Blechschmidt, 2000).

La mayor parte de la eliminación de los "stickies" totales se debe a la reducción de los "microstickies", que se reducen en torno a un 40% durante esta secuencia de etapas. La reducción de "stickies" secundarios también es alta, del orden del 43%.

4.1.2.3. Complementariedad de los resultados obtenidos para cada tipo de "stickies"

Los datos de "macrostickies" y de "stickies" totales no presentan una buena correlación entre ellos. Esto se debe a los diferentes tamaños de "stickies" que mide cada método. Este hecho ha sido constatado anteriormente por H. Johansson y col. (2003), considerando la misma definición de "macrostickies" ($> 150 \mu\text{m}$). Las dos mayores diferencias entre ambas medidas son las ranuras finas y la preflotación. Las ranuras finas son la etapa más efectiva en la eliminación de "macrostickies" mientras que los extractivos totales pueden aumentar o disminuir prácticamente el mismo valor, un 20%, dependiendo del muestreo. Con respecto a la preflotación, esta etapa es la más efectiva en la eliminación de "stickies" totales, tal y como observó también T. Delagoutte y J. Brun (2005), pero la eliminación de "macrostickies" es muy inferior.

Si se comparan los datos de "stickies" totales y los "microstickies", aunque no existe una buena correlación entre ellos, se observan las mismas tendencias generales. Esta correlación es mayor sobre todo a partir de las ranuras finas, donde el contenido en "macrostickies" es ya muy pequeño y la mayor parte de los "stickies" totales se corresponden con "microstickies". La preflotación es la unidad más eficiente tanto en la eliminación de "microstickies" como de "stickies" totales. También se observa que los "microstickies" no se pueden eliminar ni en las etapas de depuración por ranuras (dado su pequeño tamaño) ni en los depuradores ciclónicos (dada su pequeña diferencia de densidad con el agua), y la única solución consiste en tratamientos físico-químicos como la flotación o la flotación por aire disuelto (T. Delagoutte y col., 2003).

Si se compara la eficacia de las diferentes etapas en la eliminación de "stickies" totales y "stickies" secundarios, la tendencia es muy similar, con la única excepción del filtro de discos 2. Esto se debe al tipo de contaminantes que provienen de la máquina de papel, que son en su mayoría "stickies" potenciales, con gran tendencia a desestabilizarse. De acuerdo a H. Johansson y col. (2003) y T. Delagoutte y col. (2003), la contribución de las fracciones disuelta y coloidal al contenido en extractivos es relativamente pequeña. Aproximadamente un 10% del potencial de formación de depósitos proviene de los "stickies" coloidales, pero en el trabajo de T. Delagoutte y col. (2003), el tamaño límite es 1 μm . En los ensayos llevados a cabo, los "stickies" totales se determinaron sobre la pasta sin ningún fraccionamiento. Los "stickies" secundarios son medidos como "microstickies" y "stickies" secundarios después de la filtración de la pasta a través de una rejilla de ranuras de 150 μm .

Estas observaciones han puesto de manifiesto la necesidad de una caracterización integral de los "stickies", dada la complementariedad existente entre los diferentes métodos. Los "macrostickies" han permitido seguir la eficacia de eliminación del proceso mientras que los "microstickies" y los "stickies" secundarios predicen el potencial de deposición de la pasta bajo diferentes condiciones. Los "microstickies" pueden predecir la presencia de depósitos de calcio-jabón y los "stickies" secundarios predicen la desestabilización de la materia disuelta y coloidal y permiten optimizar las etapas de dilución de la pasta. Los "stickies" totales por otra parte, tienen en cuenta la importancia relativa de cada tipo de "stickies" sobre el total.

4.2. IDENTIFICACIÓN DE LOS "STICKIES" MÁS PROBLEMÁTICOS Y DETERMINACIÓN DE SU ORIGEN

4.2.1. Identificación de los "stickies" recalcitrantes mediante la caracterización de depósitos

Para resolver los problemas asociados a los "stickies" es muy importante analizar primero los depósitos que se han formado a lo largo de la línea de fabricación con el fin de determinar qué sustancias aparecen con mayor frecuencia en éstos. Aunque existe información en la bibliografía sobre la composición de algunos depósitos, sólo se analiza un número muy pequeño, que han sido recogidos en diferentes lugares y utilizando métodos de caracterización distintos, haciendo muy difícil la comparación de los resultados (T. Sarja y col., 2007). Por esta razón, en esta tesis doctoral se ha analizado de forma exhaustiva un buen número de depósitos adherentes en una fábrica que produce papel prensa a partir de 100% papel recuperado.

En la **Figura 17** se muestra el procedimiento analítico seguido para el análisis de los depósitos. Primero, el depósito original se analiza mediante microscopía electrónica de barrido con dispersión de energías por rayos X (SEM-

EDX), para analizar la morfología del depósito original y la presencia de elementos inorgánicos, y luego mediante espectroscopia de infrarrojos con transformada de Fourier (FTIR). Después, se lleva a cabo la extracción del depósito con dos disolventes en dos etapas sucesivas: primero con etanol y luego con etil acetato, tras las cuales, el extracto y el residuo se analizan también por FTIR.

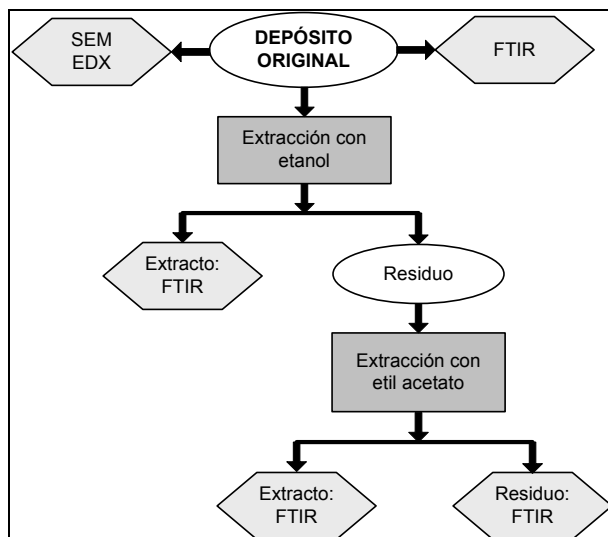


Figura 17.- Esquema de análisis de los depósitos de “stickies”. Fuente: Publicación IV.

Durante 4 meses de fabricación se recogieron un total de 16 depósitos. Otros 13 depósitos se recogieron durante las paradas de la producción, llevadas a cabo para acometer operaciones de limpieza y mantenimiento. Estos depósitos han aparecido tanto en la maquinaria (por ejemplo telas y fieltros de la máquina de papel o en algunas etapas del destintado) como en el producto final (por ejemplo motas). Las secciones más afectadas por la formación de depósitos han sido la sección de formación, la de prensas y la de secado de la máquina de papel, tal y como han observado también M. Douek y col. (2003).

En las Tablas 1 y 2 de la Publicación IV se recoge el análisis exhaustivo de la composición de los 29 depósitos analizados, distinguiéndose su apariencia (o morfología), el lugar de dónde fueron recogidos y su composición, tanto en constituyentes orgánicos como inorgánicos.

Seis de los 29 depósitos analizados contenían sólo constituyentes inorgánicos, lo que representa un 21% de los depósitos. El origen de estos depósitos es la precipitación de sales como el carbonato cálcico o el sulfato cálcico (cuyo origen principal son las cargas, provenientes del papel recuperado que se utiliza como materia prima o añadidas durante el proceso) o los silicatos (provenientes de la adición de silicato sódico en la etapa de pulpado) (P. Pang y col., 2001; J. Guo y S.J. Severtson, 2004; A.W. Rudie y P.W. Hart, 2006). Estos

depósitos no pueden considerarse como “stickies” si no como incrustaciones inorgánicas.

En los otros 23 depósitos (un 79% de los depósitos analizados) había presencia tanto de constituyentes orgánicos como inorgánicos. La materia inorgánica detectada en los depósitos se puede identificar como cargas minerales o pigmentos, fundamentalmente carbonato cálcico y caolín, usados de forma regular en la fabricación de los periódicos y revistas usados como materia prima; también puede estar presente el sulfato cálcico. No obstante, estos materiales no son pegajosos de forma natural, y no se les puede considerar como los componentes activos que han provocado la formación del depósito adherente, aunque sí pueden favorecer la deposición de otros componentes (M. Douek y col., 1997).

Los compuestos orgánicos más comunes que se han encontrado en estos depósitos (en 20 de los 23 depósitos) son ácidos grasos o ácidos resínicos y sus correspondientes ésteres. Estos compuestos se pueden introducir en el sistema como aditivos de destintado (jabón o ácidos grasos saponificados). Aunque estos compuestos se eliminan de forma muy eficaz con las espumas de la flotación y hay un circuito de agua diferenciado para el destintado y para la máquina de papel, siempre puede ocurrir una cierta transferencia de jabón al circuito de la máquina de papel (X.Y. Guo y M. Douek, 1996; H.-J. Putz, 2000; D. MacNeil y col., 2004). Estos compuestos también pueden tener su origen en algunos ácidos grasos y resínicos usados en la formulación de adhesivos o resinas de resistencia en húmedo y en los extractivos de la madera asociados con las fibras de celulosa. La importancia de estos compuestos en los depósitos es muy variable, dependiendo de la localización y metodología de análisis. En la literatura se encuentra desde una presencia prácticamente despreciable (T. Sarja y col., 2006), hasta un 40-45% del peso de un depósito (H. Johansson y col., 2003). Estos compuestos suelen tener un papel activo en la formación de los depósitos, por sí solos o por su aglomeración con otros “stickies” (T. Sarja, 2007).

El acetato de polivinilo (PVAc), los poliacrilatos, y algunos compuestos de estireno se han identificado como las sustancias predominantes en los depósitos adherentes. El PVAc y los poliacrilatos se detectaron en seis muestras y los copolímeros del estireno en cinco. El origen de estos compuestos está fundamentalmente en la formulación de adhesivos, aunque también pueden tener otros orígenes (ver **Tabla 1**, pág. 11).

Estos resultados están de acuerdo con W. Wang y col. (2003) que también observaron que los constituyentes primarios de los “stickies” recogidos en la sección de secado de una máquina de papel que producía papel prensa a partir de papel recuperado y pasta mecánica como materias primas, eran el PVAc, los poliacrilatos y el caucho butadieno-estireno (SBR). También M. Douek y col. (1997) encontraron como componentes primarios al PVAc, al etil acetato de vinilo (EVA) y al SBR en los depósitos de la sección de secado de una fábrica de papel prensa. Resultados similares se han obtenido en la caracterización de “stickies” en

la producción de cartón de embalaje a partir de cartón recuperado (J. D. Holbery y col., 2000).

Se ha constatado que la composición de los depósitos es diferente dependiendo de la etapa del proceso dónde se haya formado dicho depósito. Parece que el PVAc es más susceptible de formar depósitos que otros compuestos involucrados en la formación de "stickies" en la sección de secado, como también sugirieron H. Johansson y col. (2003) y T. Sarja y col. (2006). Los compuestos de estireno son por su parte, menos susceptibles de formar depósitos en la sección de secado y más en la sección de formación, lo cual ha sido corroborado también por estudios previos (H. Johansson y col., 2003; T. Sarja y col., 2006). Con respecto a los poliacrilatos, en esta tesis doctoral se ha observado que contribuyen a la formación de depósitos de forma preferencial en la sección de secado, al igual que observó T. Sarja y col. (2006) aunque contrario a las observaciones de H. Johansson y col. (2003), que encontró que los poliacrilatos eran menos susceptibles que el PVAc a la formación de depósitos en la sección de secado.

4.2.2. Eficacia de eliminación de una línea de destintado sobre los "stickies" recalcitrantes

Una vez determinados en la sección 4.2.1 cuáles son los compuestos que más aparecen en los depósitos del proceso de fabricación, se ha seguido la presencia de estos compuestos a lo largo de una línea de destintado con el fin de profundizar en su comportamiento a escala industrial.

Para ello se ha llevado a cabo un estudio en el que se han tomado muestras de pasta a lo largo de los nueve puntos principales de la línea de destintado con el fin de llevar a cabo primero una extracción con diclorometano para determinar la cantidad total de "stickies" (Publicación III) y, posteriormente, analizar los extractos por FTIR (Publicación IV). Este estudio se llevó a cabo en dos ocasiones: en una ocasión con un contenido normal de "stickies" en la línea y en otra con un contenido elevado de "stickies", con el fin de observar si había diferencias en cuanto a la eliminación de "stickies" dependiendo de su concentración inicial.

Se observó que era muy complicado determinar diferencias entre cada una de las etapas del proceso, dado el carácter predominantemente cualitativo de la espectroscopía por infrarrojos. Sin embargo, sí ha sido posible analizar las diferencias globales entre el primer punto de la línea de destintado analizada (la entrada al depurador de ranuras de media consistencia) y la pasta final. La **Figura 18** muestra los espectros FTIR de los extractos de diclorometano de la primera y la última muestra de la línea y la **Tabla 4** muestra los principales resultados obtenidos.

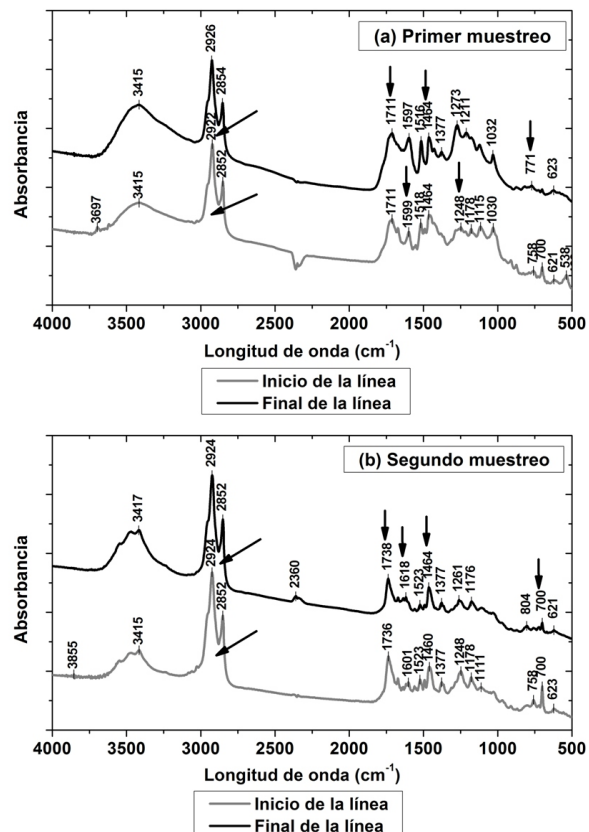


Figura 18.- Espectros del extracto de diclorometano del primer punto de la línea analizado y la pasta final. Fuente: Publicación IV.

Tabla 4.- Concentración relativa de los “stickies” problemáticos en el extracto de diclorometano al inicio y al final de la línea de destintado. Fuente: Publicación IV.

| | Primer muestreo | | Segundo muestreo | |
|-------------------|-----------------|-------------|------------------|-------------|
| | Pasta inicial | Pasta final | Pasta inicial | Pasta final |
| PVAc | +++ | + | +++ | +++ |
| Poliacrilatos | +++ | ++++ | +++ | ++ |
| SBR | +++ | + | + | + |
| EVA | + | + | + | + |
| Ceras | ++ | ++ | +++ | +++ |
| Ácidos grasos | +++ | + | +++ | +++ |
| PVA _{OH} | ++ | ++ | ++ | ++ |

Nota: ++++ (compuesto predominante), +++ (concentración alta), ++ (concentración media), + (baja concentración o en trazas).

Los compuestos predominantes después de las operaciones de destintado varían ligeramente de un muestreo a otro, pero el PVAc, los poliacrilatos, las ceras y los ácidos grasos aparecen siempre como los contaminantes predominantes. No se han observado importantes diferencias entre la concentración relativa de los compuestos analizados en los extractos de diclorometano a lo largo de la línea, lo que indica la tendencia de estos compuestos a permanecer en el proceso, a pesar de que el contenido total de "stickies" se reduzca entre el 80 y el 90% a lo largo de la línea de destintado (Publicación III). De hecho, en el segundo muestreo, no existe prácticamente diferencia entre la concentración relativa de estos compuestos en los extractivos del primer y del último punto de la línea, demostrando que el origen de estos compuestos está en las primeras etapas del proceso (fundamentalmente el papel recuperado utilizado como materia prima) y su carácter recalcitrante. Como era de esperar, la composición de los extractos es muy compleja, dado que este tipo de mezclas se producen por reaglomeración en el pulper, o inmediatamente después, a partir de los "stickies" relativamente puros asociados con el papel recuperado (D.K. Wilhelm y col., 1999).

La presencia de PVAc al inicio de la línea es alta en ambos muestreos, pero al final de la línea, existe una reducción de su concentración relativa en los extractos, especialmente en el primer muestreo (ver bandas alrededor de 1250cm^{-1}). Los poliacrilatos también están presentes en cantidades importantes al inicio de la línea, en el primer muestreo su concentración relativa aumenta a lo largo del proceso hasta ser el componente predominante en los extractos mientras que en el segundo muestreo, la contribución de los poliacrilatos a los extractivos es cada vez menor a lo largo de la línea, disminuyendo su concentración de alta a media (ver bandas alrededor de 1711 , 1464 y 725 cm^{-1}). El caucho butadieno-estireno se elimina de forma selectiva en alguna proporción en la línea de destintado en ambos muestreos (ver bandas a alrededor de 1600 y 1450 cm^{-1}).

Sin embargo, la línea de destintado fue incapaz de eliminar de forma selectiva las ceras; la importancia relativa de las ceras es similar al inicio y al final de la línea, y lo mismo ocurre con el alcohol polivinílico (PVA_{OH}) y el EVA. Los ácidos grasos fueron eliminados de forma selectiva durante el primer muestreo, pero no se observó eliminación selectiva durante el segundo muestreo (ver bandas en la región $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$). Aunque la FTIR es una técnica semicuantitativa, se demuestra de forma clara que los contaminantes analizados se eliminan con dificultad en una línea de destintado convencional.

De acuerdo a los estudios de J. Sjöstrom y B. Holmbom (1988) y F. Asp (1994), el PVAc y el EVA se eliminan de forma más eficiente (90-95%) que el SBR y los poliacrilatos (60-70%) en una línea de destintado. En el presente estudio, durante el primer muestreo se observó que el PVAc y el SBR fueron eliminados de forma muy similar mientras que los poliacrilatos se eliminaron en mucha menor medida, para una concentración inicial similar de todos ellos; aunque en el segundo muestreo, no se pudieron observar diferencias significativas en la eliminación relativa de estos compuestos. Los resultados obtenidos están

parcialmente de acuerdo con el estudio de D. K. Wilhelm y col. (1999), que determinaron que una mezcla de PVAc y poliacrilatos eran los "stickies" predominantes en los aceptados finales de dos fábricas de papel prensa, y que su presencia relativa se incrementaba a medida que se avanzaba en la línea del proceso, a pesar de que el número total de contaminantes disminuía sustancialmente. Los autores sugirieron que el carácter recalcitrante de la mezcla PVAc/poliacrilatos debería ser universal y poder aplicarse a otras fábricas de papel prensa. En esta tesis doctoral también se corrobora el carácter recalcitrante de la mezcla PVAc/poliacrilatos pero confirma que hay que considerar también otros compuestos como el SBR, ceras y ácidos grasos y derivados, fundamentalmente.

Contrariamente a lo que cabría esperar, la eliminación selectiva de compuestos formadores de depósitos es, sin embargo, más favorable en el caso de un mayor contenido inicial de "stickies" y menor rendimiento global de eliminación (primer muestreo) que en el caso contrario (segundo muestreo). De hecho, en el segundo muestreo apenas hay diferencias en la proporción relativa de los diferentes compuestos.

4.2.3. Identificación del origen de los "stickies" recalcitrantes en las materias impropias

Se ha constatado en numerosos estudios la importancia del contenido en materias impropias sobre la contaminación de las aguas, la calidad final del producto final obtenido y el contenido en compuestos formadores de depósitos adherentes (M. Muvundamina y col., 1997; N.N-C. Hsu y col., 1997; A. Faul, 2005). Cómo se ha demostrado en el apartado 4.2.2, el hecho de que la composición de los extractivos sea prácticamente la misma al inicio y al final de la línea, indica que el origen de estos compuestos está en las primeras etapas del proceso.

En este estudio se ha tratado de identificar los compuestos considerados como "stickies" recalcitrantes en las materias impropias de la materia prima mezcla procedente de la recogida selectiva de papel recuperado de origen doméstico. Estas materias impropias son, fundamentalmente, distintos tipos de cartón (embalaje, alimentos, etc.). Se ha llevado a cabo el análisis de 14 muestras, consideradas como representativas de la gran variedad de materias impropias que se pueden encontrar en la materia prima, mediante análisis FTIR. La **Tabla 5** recoge un resumen de los principales resultados obtenidos.

Tabla 5.- Presencia de “stickies” recalcitrantes en las materias impropias.

Fuente: Publicación IV.

| Nº | Descripción | PVAc | Poliacril. | EVA | SBR | Otros componentes |
|----|---|--------|------------|--------|--------|-------------------------------|
| 1 | Caja de cartón (corrugado) | Sí | Sí | Sí | Trazas | Talco, CaCO ₃ (↓) |
| 2 | Caja de galletas | Sí | Sí (↓) | Sí | Sí (↓) | CaCO ₃ |
| 3 | Carpeta impresa (estucada) | Sí | Sí | Sí | Sí | CaCO ₃ |
| 4 | Caja de cartón (corrugado) | No | Sí (↓) | No | Sí (↓) | CaCO ₃ |
| 5 | Caja de cereales | Sí (↓) | No | Trazas | No | CaCO ₃ , talco (↓) |
| 6 | Caja de cartón (corrugado) | No | Sí (↓) | No | No | CaCO ₃ |
| 7 | Paquete de cigarrillos (cuerpo) | Sí | Sí | Sí | No | CaCO ₃ , caolín |
| 8 | Paquete de cigarrillos (pegatina impuestos) | Sí (↓) | No | No | Trazas | Talco |
| 9 | Caja de galletas | Sí (↓) | No | No | No | CaCO ₃ |
| 10 | Sobre | No | No | No | No | CaCO ₃ (↓) |
| 11 | Caja de cartoncillo de un perfume | Sí | Sí | Sí | No | Talco |
| 12 | Rollo de papel higiénico | No | Sí | No | No | Talco, CaCO ₃ (↓) |
| 13 | Caja de una lata de conservas | Sí | Sí (↓) | Sí | Sí (↓) | CaCO ₃ |
| 14 | Caja de cartón (corrugada) | Sí | Sí | Sí (↓) | No | CaCO ₃ |

Nota: “↓” significa baja concentración

Los resultados demuestran que las materias impropias contienen adhesivos perjudiciales para el proceso, que pueden causar la posterior formación de depósitos adherentes. Las muestras analizadas contienen muchas sustancias consideradas como “stickies” recalcitrantes. Sólo en una de las catorce muestras no se detectó ninguno de los compuestos considerados como “stickies” recalcitrantes. En las otras trece muestras, se detectaron PVAc, poliacrilatos, EVA o SBR como los componentes predominantes, e incluso en algunos casos, los cuatro compuestos aparecen en la misma muestra. El PVAc y los poliacrilatos están presentes en aproximadamente tres cuartas partes de las muestras analizadas (diez de las catorce muestras): en 7 ocasiones la concentración de PVAc es alta y en 6 ocasiones lo es la de los poliacrilatos. El SBR y el EVA están presentes en menor medida, aparecen aproximadamente en la mitad de las muestras (en 8 muestras el SBR y en 6 muestras el EVA), siendo su presencia importante en 6 muestras en ambos casos. Consecuentemente, los poliacrilatos y el PVAc son los “stickies” potenciales que aparecen de forma más predominante tanto en el papel recuperado de origen doméstico como en diferentes cartones de embalaje. Estos resultados están de acuerdo con la determinación de los “stickies” recalcitrantes más frecuentemente encontrados en las últimas etapas del proceso de destintado (D.K. Wilhelm y col., 1999).

En el estudio de N.-N.C. Hsu y col. (1997), donde analizaron los "stickies" potenciales provenientes del papel recuperado con origen en oficinas, encontraron que los adhesivos consistían fundamentalmente en poliacrilatos y homo- o copolímeros del acetato de vinilo. M. Muvundamina (1997) también encontró, analizando el papel recuperado de origen doméstico, que los adhesivos eran fundamentalmente acrilatos y productos de base acuosa. La materia prima analizada consistía fundamentalmente en correo postal, revistas, listines telefónicos, y cartoncillo.

La importancia de las materias impropias sobre el proceso de fabricación de papel se ha constatado también en estudios anteriores. K. Patrick (2006), por ejemplo, observó que los cartones que contaminan el papel de periódico usado que se utiliza como materia prima para la fabricación de papeles gráficos pueden tener hasta 10 veces más cantidad de compuestos formadores de depósitos que los propios periódicos usados. En un estudio llevado a cabo por A. Roring y col. (2006) se constató que reduciendo el porcentaje de cartón en la materia prima desde un 4,5% hasta un 1,3%, se redujeron los niveles de compuestos formadores de depósitos en el proceso en un 56%. También P. Neukum y col. (2001) observó que el contenido en "macrostickies" se correlacionaba bien con la proporción de materiales de embalaje en las diferentes calidades de papel recuperado.

Sin embargo en la actualidad, al disminuir la calidad de las materias primas, aumenta la cantidad de materias impropias. Esto pone de manifiesto la importancia de una buena selección e inspección de la materia prima, centrada en la minimización de la entrada al proceso de materias impropias. De esta forma, se contribuye de forma decisiva a la mitigación de la problemática asociada a la formación de depósitos adherentes.

5. MÉTODOS DE PREVENCIÓN Y ELIMINACIÓN DE LA MATERIA DISUELTA Y COLOIDAL

Como se ha puesto de manifiesto previamente en esta tesis doctoral, la MDC es la más problemática en la fabricación de papel dado que no se elimina en las etapas de depuración convencionales, acumulándose en los circuitos de agua hasta unas determinadas concentraciones que provocan problemas en el proceso de fabricación y una baja calidad del producto final.

El problema de acumulación de la MDC se puede minimizar mediante dos enfoques distintos y complementarios:

- a) La utilización de métodos preventivos para reducir al máximo la liberación o solubilización de MDC.
- b) La utilización de tecnologías de tratamiento de aguas para la eliminación de la MDC presente en las aguas de proceso.

En esta tesis doctoral se ha optimizado la química del proceso de pulpado como método preventivo para minimizar la liberación de contaminantes a las aguas. Se ha seleccionado esta etapa por ser, junto al blanqueo, una de las etapas más importantes en cuanto a la liberación de contaminantes a las aguas (A. Roring y E. Wackerberg, 1997; A. Burnet y col., 2007).

En este estudio se ha analizado la influencia de la dosis de los diferentes aditivos utilizados en el pulpado alcalino convencional del papel recuperado: hidróxido sódico, peróxido de hidrógeno, silicato sódico y jabón. Se ha determinado cuáles son los aditivos que más contribuyen a la solubilización de contaminantes del papel recuperado y las ventajas potenciales de una posible reducción de los mismos. Después, los modelos de superficie de respuesta obtenidos han permitido:

- a) Analizar la influencia de la proporción de papel periódico y revista en la materia prima.
- b) Analizar la influencia del contenido en materias impropias de la materia prima (suponiendo una proporción fija de papel de periódico y revista).

Estos datos aún no han sido publicados en revistas científicas.

También se ha profundizado en esta tesis en la optimización química de la FAD para el tratamiento interno de las aguas de proceso, con el fin de maximizar la eliminación de contaminantes, especialmente aquellos en forma disuelta y coloidal. Para ello se han utilizado dos aproximaciones:

- La utilización de nuevos productos químicos (coagulantes), desarrollados con el fin de aprovechar la sinergia entre compuestos inorgánicos (sales de aluminio) y orgánicos (polielectrolitos catiónicos) (**Publicaciones V y VI**).

- La optimización de la densidad de carga de un floculante convencional (poliacrilamida) para su utilización sólo o en combinación con un coagulante tipo amina (**Publicación VII**).

Ambos estudios se han llevado a cabo con aguas procedentes de una fábrica de papel que produce papel prensa y papel estucado, utilizando como materia prima 100% papel recuperado. En el caso de la primera aproximación, se han utilizado tanto aguas de proceso de la producción de papel prensa como de papel estucado ligero y se han llevado a cabo pruebas industriales en ambos tipos de producción con el coagulante más eficaz seleccionado en ensayos de laboratorio. En la segunda aproximación, se ha utilizado aguas de proceso procedentes de la producción de papel prensa. Cada uno de estos estudios se ha llevado a cabo en una línea de producción diferente de la misma fábrica.

5.1. INFLUENCIA DE LOS ADITIVOS DE PULPADO EN LA LIBERACIÓN DE CONTAMINANTES

Como se ha indicado anteriormente, el pulpado es la primera etapa del proceso de fabricación de papel. En esta etapa, el papel recuperado se desintegra en presencia de agua y de determinados aditivos para producir una suspensión de pasta. Durante el pulpado, contaminantes como "stickies", tintas de impresión, etc. se separan de las fibras para posteriormente ser eliminados en las diferentes etapas de preparación de la pasta de la línea de destintado. Esta etapa es crítica para la liberación o solubilización de contaminantes provenientes del papel recuperado, que es la principal fuente de la materia disuelta y coloidal (J. Brun y col., 2007). La química del pulpado, determinada por los productos químicos empleados y su concentración, es quizás la variable más importante en cuanto a la mayor o menor liberación de contaminantes a las aguas. También puede condicionar la eficacia de la eliminación de ciertos contaminantes en etapas posteriores, como por ejemplo la eliminación de "stickies" en la flotación (T. Sarja y col., 2007).

El análisis de la influencia de la química de pulpado sobre la liberación de contaminantes a las aguas se ha llevado a cabo mediante el pulpado en laboratorio de las principales materias primas utilizadas para la fabricación de papeles gráficos (de bajo valor añadido), con diferentes concentraciones de los aditivos de pulpado, y posterior análisis de la carga contaminante de las aguas.

El pulpado de estas materias se ha llevado a cabo en las siguientes condiciones: 5% de consistencia, 50 °C de temperatura, durante 10 minutos con una agitación de 3000 rpm. Los aditivos de pulpado utilizados fueron los de una química alcalina convencional (hidróxido sódico, peróxido de hidrógeno, silicato sódico y un tensoactivo comercial). Tras la desintegración, la suspensión de pasta resultante se filtró en Büchner para separar las fibras de las aguas resultantes y, posteriormente, se aisló la fracción correspondiente a la MDC por centrifugación a

2000 g durante 15 minutos. Finalmente, se llevaron a cabo los siguientes análisis para evaluar la carga contaminante de la MDC de las aguas de pulpado: pH, sólidos totales, turbidez, DQO, demanda catiónica, conductividad, alcalinidad, dureza y sulfatos.

Se han estudiado tres materias (**Figura 19**): papel de periódico usado (ONP), papel de revista usado (OMG) y las denominadas materias impropias. El papel de periódico y la revista usados son los componentes principales de las materias primas utilizadas para la fabricación de papeles gráficos de bajo valor añadido (A. Faul, 2005) y las materias impropias, como ya se ha comentado previamente, son una serie de compuestos indeseables para la producción de papel que acompañan siempre a estas materias primas (fundamentalmente cartón pero también incluyen otros materiales como plásticos, metales, arena, etc.) (A. Faul, 2005; W.K. Sacia y J. Simmons, 2006).



Figura 19.- Materias primas empleadas en el estudio: (a) periódico usado; (b) revista usada; (c) materias impropias procedentes de la recogida selectiva de papel recuperado.

La programación de los ensayos se ha hecho de acuerdo a un diseño de experimentos de superficie de respuesta. Esta metodología es una colección de técnicas matemáticas y estadísticas útiles en el modelado y análisis de problemas en los que una respuesta de interés recibe la influencia de distintas variables y donde el objetivo es optimizar una respuesta (D.C. Montgomery, 2002). Debido a los objetivos marcados en el estudio, el análisis de 4 factores (cada uno de los aditivos de pulpado) a 3 niveles (concentraciones de los aditivos), fue necesario recurrir a un diseño factorial fraccionado. El diseño central compuesto fue seleccionado como el más adecuado, con las siguientes características: ocho puntos estrella y cuatro réplicas del punto central, lo que hacen un total de 28 experimentos para cada materia prima. El análisis de los resultados se llevó a cabo posteriormente con el software Statgraphics Plus 5.0®.

Los niveles de concentración estudiados se eligieron de acuerdo a los intervalos típicos de adición de cada uno de los aditivos de pulpado a escala industrial para la fabricación de papeles gráficos de bajo valor añadido, obtenidos del BREF de Pasta y Papel (2001). Se reservó el nivel inferior de dosis (-1) a la no adición de ese aditivo y los niveles medio (0) y superior (+1) al valor más bajo y el valor más alto del intervalo típico de adición.

5.1.1. Influencia de los aditivos de pulpado en la liberación de contaminantes de cada materia prima

Como era de esperar, el hidróxido sódico es la variable que más afecta al **pH**, aunque el silicato sódico también aporta cierta basicidad al sistema, pero en menor medida. También se ha observado la influencia de una interacción binaria hidróxido sódico-silicato, también observada por L.D. Ferguson (1992a y 1992b). La influencia del jabón y del peróxido de hidrógeno se puede considerar despreciable sobre el pH. El pH obtenido con la revista usada y con las materias impropias es superior al del periódico usado. Cuando no se añaden aditivos de pulpado, por ejemplo, el pH de las aguas es 8,4 para la revista usada y las materias impropias y 7,8 para el periódico usado.

Respecto al **contenido en sólidos y la turbidez**, se observa también que la sosa es el factor que más influye, a mayores dosis de sosa mayor carga contaminante, independientemente de la materia prima analizada. El pH alcalino causado por la sosa provoca el hinchamiento de las fibras de forma que ciertas partículas indeseables o contaminantes, como por ejemplo las tintas, se desprendan con mayor facilidad y se eliminan en posteriores etapas para obtener una pasta de mayor calidad. Sin embargo, también se produce la solubilización de MDC. En el caso de los sólidos, la dosis de silicato también tiene un efecto significativo y en mucha menor medida, el jabón. La influencia de los aditivos es muy superior en el caso del periódico y de la revista usada que en el caso de las materias impropias (**Figura 20**), lo que implica que los sólidos liberados de las materias impropias son muy solubles.

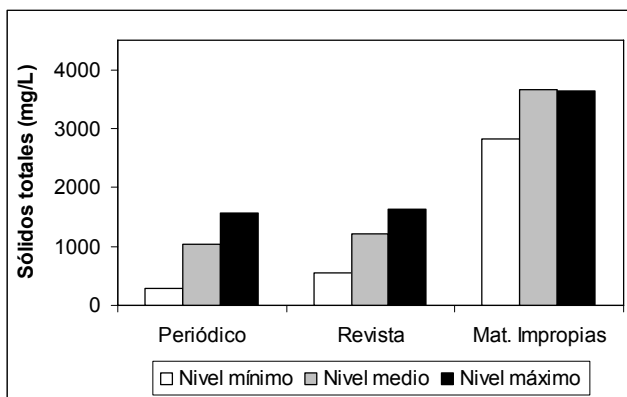


Figura 20.- Influencia de los aditivos de pulpado en los sólidos totales.

Respecto al **contenido en materia orgánica**, la **DQO** es una de las variables más significativas a estudiar. El efecto principal sobre la DQO de las aguas se debe a la adición de hidróxido sódico; a mayores dosis de hidróxido sódico, mayor liberación de contaminantes orgánicos. También se ha observado un efecto significativo de la adición de jabón. El jabón contribuye de forma directa a la DQO por tratarse de un compuesto orgánico pero también de forma indirecta

ya que actúa como colector, evitando que los contaminantes extraídos de la materia prima (tintas) vuelvan a depositarse sobre las fibras y permanezcan en las aguas. El peróxido de hidrógeno tiene una pequeña influencia sobre la DQO; dada su capacidad oxidante puede dar lugar a la solubilización de algunos compuestos de la fibra. El silicato sódico no tiene influencia significativa sobre la liberación de materia orgánica. Se ha observado también que crecientes dosis de aditivos de pulpado implican un aumento casi proporcional de la DQO de las aguas de proceso, excepto en el caso de las materias impropias, donde hay muy pocas diferencias en la DQO si se añaden o no aditivos de pulpado, aunque sea a un nivel máximo (**Figura 21**), de la misma forma que se observó en el análisis del contenido en sólidos totales.

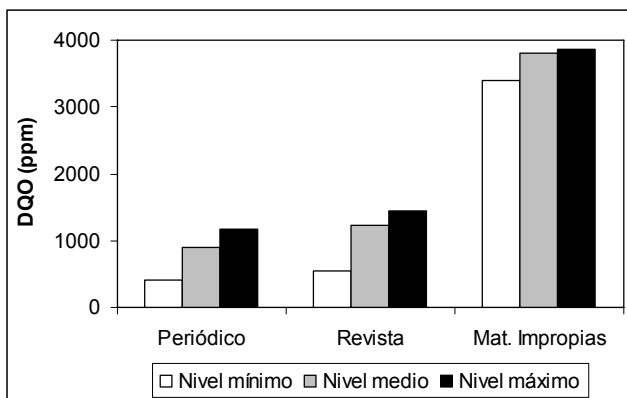


Figura 21.- Influencia de los aditivos de pulpado en la DQO.

La demanda catiónica también suele estar relacionada con la materia orgánica dado que muchos de estos compuestos tienen carácter aniónico, aunque no de forma exclusiva (J. Liu y col., 2001; A.H. Basta y col., 2004). La sosa es el factor más importante también en la liberación de compuestos aniónicos. Además de la solubilización de un mayor número de contaminantes de la materia prima, el pH alcalino favorece la ionización de compuestos como los ácidos resínicos y ácidos grasos, que contribuyen al aumento de la demanda catiónica. Tanto para periódico como para revista, la utilización de dosis elevadas de aditivos produce un valor significativamente más alto de la demanda catiónica, de entre 2,3 y 2,8 veces mayor, comparado con cuando no se añade ningún aditivo (**Figura 22**). Pero en las materias impropias es donde el efecto de los aditivos de pulpado es mayor, siendo la demanda catiónica al nivel superior de aditivos 8,6 veces mayor que la demanda catiónica cuando no se añade ningún aditivo. El jabón y el silicato son los aditivos de pulpado que más influyen, tras la sosa, en la liberación de compuestos aniónicos.

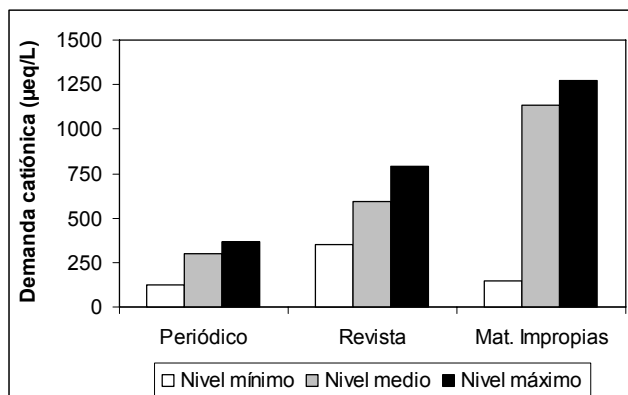


Figura 22.- Influencia de los aditivos de pulpado en la demanda catiónica.

Respecto a la **materia inorgánica (conductividad)**, al igual que ocurre con otros parámetros de carga contaminante, la sosa es el factor que más influye sobre la liberación de sales a las aguas de proceso. También tiene un efecto positivo, aunque mucho menor que la sosa, la adición de silicato. El resto de aditivos de pulpado no tienen influencia significativa sobre la conductividad de las aguas. En este caso, la liberación de sales es prácticamente proporcional a la dosis de aditivos añadidas en la etapa de pulpado (**Figura 23**), independientemente de la materia prima analizada.

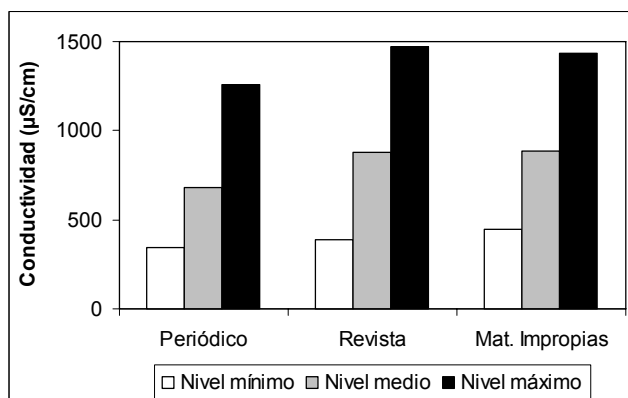


Figura 23.- Influencia de los aditivos de pulpado en la conductividad.

En cuanto a la influencia de los aditivos de pulpado sobre sales específicas, como los **sulfatos**, se observa que la sosa es el aditivo de pulpado con mayor influencia aunque también dosis mayores de silicato provocan un aumento de los sulfatos. Con respecto a la **dureza**, el factor que más influye es el jabón, pero tiene una influencia negativa (al aumentar su dosis disminuye la dureza). Esto puede justificarse por la relación entre el pH y la solubilidad del carbonato cálcico, que es el principal compuesto que contribuye a la dureza en la

fabricación de papel (S.J. Severtson y col., 1999). A altas concentraciones de aditivos, el pH es más elevado y dado que el carbonato cálcico es mucho más soluble a pH más bajos, aunque la liberación de contaminantes pueda ser más alta, la mayor parte del carbonato cálcico que se libera no contribuye a la dureza disuelta de las aguas. Sobre la **alcalinidad**, el factor que más influye es de nuevo la sosa que, por un lado, aumenta el pH y, por otro, libera gran cantidad de sustancias al agua que actúan como tampones. El silicato sódico, debido a su efecto tampón, también contribuye de forma positiva al aumento de la alcalinidad. El peróxido de hidrógeno y el jabón apenas tienen influencia sobre la alcalinidad de las aguas.

Con respecto a los contaminantes liberados por cada una de las materias primas, se observa que la carga contaminante liberada por la revista usada, con iguales dosis de aditivos de pulpado, es sensiblemente superior al caso del periódico usado. Y a la vez, las materias impropias, liberan mucha mayor cantidad de contaminantes que el periódico y la revista usados, como sería lógico esperar de un "contaminante" de la materia prima.

En la **Tabla 6** se recoge un resumen de las observaciones llevadas a cabo cuando se comparan las diferencias en los parámetros analíticos al añadir todos los aditivos de pulpado a un nivel superior con respecto a cuando se añaden al nivel inferior (sin adición de aditivos). De esta manera, se han identificado qué variables son más sensibles y cuáles menos a las dosis de aditivos de pulpado.

Tabla 6.- Influencia de los aditivos de pulpado en la carga contaminante liberada.

| Parámetro | Periódico | Revista | Mat. impropias |
|-------------------|------------------|----------------|-----------------------|
| Sólidos | Alta | Media | Baja |
| DQO | Media | Media | Baja |
| Demanda catiónica | Media | Media | Muy alta |
| Conductividad | Media | Media | Media |
| Alcalinidad | Muy alta | Muy alta | Muy alta |
| Sulfatos | Media | Baja | Baja |
| Dureza | Baja | Baja | Baja |

En el caso del **papel de periódico**, la materia que se solubiliza (sólidos totales) es muy sensible al pH, pequeñas diferencias de pH aumentan mucho la liberación de contaminantes. No hay diferencias importantes entre la solubilización de materia orgánica o inorgánica, se ven afectadas de forma similar por el pH del pulpado. En el caso de la **revista**, la influencia de los aditivos de pulpado es media en la mayor parte de los parámetros analíticos, aunque es en la demanda catiónica donde es mayor su influencia. La materia aniónica sólo se solubiliza a valores de pH elevados. Con respecto a la materia orgánica e inorgánica, la importancia del pH en su solubilización es media. Esta materia se libera de forma significativa aún sin el uso de aditivos pero el uso de aditivos incrementa su liberación. En el caso de las **materias impropias**, los aditivos de

pulpado influyen poco en la cantidad total de materia solubilizada (sólidos totales) y en los sulfatos, pero influyen de forma muy importante sobre la materia aniónica. Se vuelve a constatar que la materia aniónica aumenta de forma importante sólo a pH elevado debido a la ionización de sustancias ya presentes en las aguas, que se vuelven aniónicas, y a la mayor solubilización de sustancias aniónicas a pH elevado.

Los aditivos de pulpado tienen una gran influencia sobre la liberación de contaminantes que contribuyen a la alcalinidad de las aguas, independientemente de la materia prima estudiada. Sin embargo la dureza y los sulfatos se ven muy poco afectados por adiciones crecientes de aditivos de pulpado.

En esta sección se ha podido constatar de forma experimental el importante efecto que tiene la sosa sobre la liberación de contaminantes en la etapa de pulpado. Tal es su efecto, que el destintado alcalino convencional se está intentando modificar en la actualidad hacia un destintado neutro, eliminando totalmente la sosa, o un destintado alcalino reducido, eliminando parcialmente la sosa. Estos intentos han conseguido ciertos éxitos (tanto a nivel de laboratorio, planta piloto y escala industrial) utilizando surfactantes sintéticos o con derivados de la silicona, y hoy día existe un gran interés por ellos (L. Lapiere y col., 2002 y 2004; R.D. Haynes y col., 2006; H. Morrow y col., 2005; S. Rosencrance y col., 2007).

5.1.2. Análisis de la influencia de la proporción relativa de papel periódico y revista en la materia prima

A partir de las regresiones obtenidas en los modelos de superficie de respuesta y suponiendo que la liberación de contaminantes para distintas mezclas de materias primas es el resultado de la liberación de contaminantes de cada una de ellas por separado, se ha obtenido una herramienta muy valiosa que permite predecir el valor que tomará cualquiera de los contaminantes en función de la composición de la materia prima utilizada (% papel periódico, % papel revista y % materias impropias).

En este estudio se han analizado tres mezclas típicas de papel de periódico y papel de revista en la formulación de papeles gráficos de bajo valor añadido. Se fijó el contenido en impropias totales en un 5% y se varió la proporción periódico/revista (ONP/OMG) de la siguiente forma: 75/25, 50/50 y 25/75 (**Tabla 7**). Se ha fijado un nivel intermedio de aditivos para llevar a cabo este análisis, aunque la metodología permite también el mismo análisis a un nivel inferior o superior de dosis de aditivos, e incluso a dosis concretas de cada aditivo.

Tabla 7.- Composición de las mezclas de materias primas analizadas para determinar la influencia de la proporción relativa de papel de periódico y revista.

| Producto final | | Periódico (%) | Revista (%) | Mat. Impropias (%) |
|-----------------------|---------------|---------------|-------------|--------------------|
| Papel prensa | 75/25 ONP/OMG | 71,25 | 21,75 | 5,0 |
| Intermedio | 50/50 ONP/OMG | 47,50 | 47,50 | 5,0 |
| Papel estucado | 25/75 ONP/OMG | 21,75 | 71,25 | 5,0 |

En la **Tabla 8** se muestra un resumen de los resultados obtenidos. Se ha observado que al aumentar la proporción de revista existe un aumento en la cantidad de sólidos disueltos (alrededor de un 7%). Estos sólidos son tanto inorgánicos (la conductividad aumenta un 13%) como orgánicos (la DQO aumenta un 15%). La demanda catiónica es la variable que más se ve afectada por un mayor contenido en papel de revista, lo que indica que la revista libera gran cantidad de compuestos orgánicos de carácter aniónico, eso podría justificarse por la presencia en su composición de sustancias de naturaleza orgánica con elevada carga aniónica como por ejemplo los ligantes de estucado. La justificación del aumento de materia inorgánica podría ser la de la mayor presencia de cargas en las formulaciones de papeles de revista, generalmente estucados. En su formulación se usa mayor cantidad de pigmentos y cargas que en el papel de periódico, con el fin de mejorar sus propiedades ópticas, de impresión, etc.

Tabla 8.- Influencia de la proporción de ONP/OMG en la materia prima a una dosis intermedia de aditivos en la carga contaminante (diferencia entre una proporción 25/75 y una 75/25 de ONP/OMG).

| Sólidos (%) | Turbidez (%) | DQO (%) | Dem. Cat. (%) | Conduct. (%) | Alcalin. (%) | Dureza (%) | Sulfatos (%) |
|-------------|--------------|---------|---------------|--------------|--------------|------------|--------------|
| 7,3 | -8,4 | 14,8 | 35,6 | 13,3 | 7,8 | -40,5 | 34,3 |

Cuanto mayor sea la calidad deseada para el producto final, mayor proporción de revista usada deberá tener la mezcla empleada como materia prima. Una mayor proporción de revista en la mezcla implica mayor carga contaminante en las aguas. Y como consecuencia, un mayor consumo de agua fresca para este tipo de producto.

5.1.3. Análisis de la influencia del contenido en materias impropias de la materia prima

El contenido en materias impropias en el papel recuperado es uno de los principales índices de calidad del papel recuperado (W. Spiess y K. Renner, 2004). Como se comentó previamente en el capítulo 1, la calidad del papel recuperado se

ve muy afectada por la promoción del reciclado debido a que obliga a la utilización de fuentes de papel recuperado de peor calidad, de hecho, se ha podido constatar en los países con una mayor tasa de reciclaje un importante aumento de la cantidad de materias impropias debidas al aumento de las tasas de recogida, que están originando problemas importantes a las fábricas (M. Fairbank y col., 2006). Por esta razón se ha llevado a cabo un análisis del efecto que tiene la cantidad de materias impropias, fundamentalmente cartón, sobre la liberación de contaminantes a las aguas durante el proceso de pulpado. No obstante, es necesario indicar que las materias impropias no sólo influyen sobre la contaminación de las aguas, si no que también pueden contener materiales no papeleros que pueden resultar, por ejemplo, perjudiciales para la maquinaria como el vidrio o la arena.

Para llevar a cabo este análisis, se ha modelado el efecto de distintas mezclas de materias primas en las que el contenido de papel de periódico y revista usados se ha mantenido en una relación 50/50, y se ha variado el contenido en materias impropias desde un 0% hasta un 10%. Como base de partida se ha fijado en este estudio un nivel intermedio de todos los aditivos de pulpado.

A modo de resumen, en la **Figura 24** se recoge la variación máxima observada en los distintos parámetros contaminantes de las aguas de pulpado cuando el contenido en impropios varía del 0% hasta el 10%.

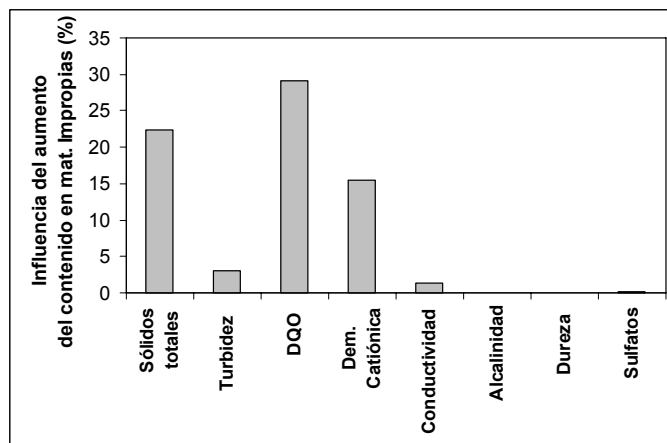


Figura 24.- Influencia del aumento en materias impropias del 0% al 10% en la carga contaminante de las aguas (dosis intermedia de aditivos y proporción 50/50 ONP/OMG).

Una de las variables que se ve más afectada por el contenido en impropios en la materia prima es la DQO. La diferencia entre una materia prima con un 10% de impropios y una materia prima libre de impropios es la liberación de alrededor de un 30% más de DQO a las aguas, lo cual es importante si tenemos en cuenta que la DQO es uno de los parámetros más significativos de

calidad de aguas y que puede llegar a ser un contaminante limitante para un mayor grado de cierre de los circuitos. La importante influencia del contenido en materias impropias, a pesar de estar en proporciones bajas en la mezcla de las materias primas, se debe a que éstas liberan, en las condiciones anteriormente descritas, alrededor de 80 kg COD/t, mientras que el papel de periódico y de revista usada apenas liberan 18 y 25 kg COD/t, respectivamente. Además, como se ha comentado anteriormente, la DQO es el parámetro que menos se ve afectado por adiciones crecientes de aditivos de pulpado en las materias impropias. La diferencia entre añadir los aditivos de pulpado al nivel superior de dosis y el no añadir ningún aditivo (destintado neutro) es la menor sobre los parámetros analíticos medidos, sólo un 10%. Esto implica que la DQO que se libera de las materias impropias es fácilmente soluble, y que aunque se redujera la cantidad de aditivos de pulpado, especialmente la sosa, la liberación de contaminantes que contribuyen a la DQO seguiría siendo prácticamente la misma.

Después de la DQO, los parámetros analíticos que se ven más afectados por una mayor proporción de materias impropias en las materias primas son la demanda catiónica y los sólidos totales. El aumento de materias impropias desde un 0% hasta un 10% hace que los sólidos totales aumenten en un 22% y la demanda catiónica en un 15%. Dado que la conductividad, la dureza, la alcalinidad y los sulfatos apenas varían, el aumento de los sólidos totales sólo puede deberse a compuestos de naturaleza fundamentalmente orgánica. El hecho de que la variación de la demanda catiónica sea inferior que la de sólidos totales, corrobora que no todos los compuestos solubilizados tienen naturaleza aniónica, pero sí una parte importante.

De esta manera se vuelve a justificar la necesidad de métodos de selección e inspección de la materia prima, especialmente para reducir al máximo la entrada de materias impropias al proceso, que afectan tanto a la formación de depósitos adherentes (sección 4.2.3) como a la contaminación de las aguas (presente capítulo).

5.2. ELIMINACIÓN DE CONTAMINANTES MEDIANTE FLOTACIÓN POR AIRE DISUELTO CON NUEVOS COAGULANTES DESARROLLADOS

En las unidades de FAD se pueden usar una gran variedad de aditivos químicos como el sulfato de aluminio o el cloruro férrico, los policloruros de aluminio, minerales como bentonitas o talcos, polielectrolitos como las poliacrilamidas, poliamidas o polivinilamidas, etc. Normalmente se utiliza un floculante (sistema simple) o un coagulante y un floculante (sistema dual), aunque existen ocasiones en que se pueden llegar a utilizar incluso tres o más productos (D. Thurley y col., 1997; M. Sain y col., 2002; T. Sarja y col., 2004; A. Mehta y col., 2004). Se ha constatado que existe una sinergia en la eficacia de eliminación de contaminantes cuando se utilizan productos de naturaleza

inorgánica y orgánica a la vez. Estos productos pueden añadirse como varios productos químicos individuales, pero para evitar una mayor complejidad en el sistema, se ha desarrollado un nuevo coagulante que aprovecha las ventajas y sinergias derivadas del uso conjunto de productos coagulantes tanto inorgánicos como orgánicos.

Un suministrador alemán de productos químicos para la industria papelería, Sachtleben Chemie GmbH, ha desarrollado un total de diez nuevos coagulantes formulados a partir de distintas sales de aluminio comerciales modificados mediante la adición de determinados polielectrolitos catiónicos orgánicos. Se han modificado tres sales de aluminio: un policloruro de aluminio, un policloruro sulfato de aluminio y un polinitrato sulfato de aluminio, con tres polielectrolitos orgánicos: una poliacrilamida catiónica (PAM), una polivinilamida catiónica (PVA) y una poliamina cuaternaria catiónica (PA). Las características de las tres sales de aluminio de referencia y sus correspondientes modificaciones, hasta un total de trece productos, que son los que se han probado a nivel de laboratorio, se recogen en la **Tabla 9**.

Tabla 9.- Propiedades de los productos ensayados a nivel de laboratorio.
Fuente: Publicación VI.

| | Producto | Contenido de polielectrolito (%) | Al³⁺ (%) |
|---|-----------------|---|----------------------------|
| Familia PAC (Policloruro de aluminio) | PAC | - | 8,9 |
| | PAC-PAM | 1,5 | 7,8 |
| | PAC-PVA | 1,5 | 7,8 |
| Familia PACS (Policloruro sulfato de aluminio) | PACS | - | 5,4 |
| | PACS-PAM1 | 0,6 | 5,1 |
| | PACS-PAM2 | 2,4 | 4,3 |
| | PACS-PVA | 0,6 | 5,1 |
| | PACS-PA | 1,8 | 3,2 |
| Familia PANS (Polinitrato sulfato de aluminio) | PANS | - | 5,2 |
| | PANS-PAM1 | 0,6 | 5,1 |
| | PANS-PAM2 | 1,2 | 4,8 |
| | PANS-PVA | 1,2 | 4,8 |
| | PANS-PA | 1,8 | 3,2 |

5.2.1. Selección del coagulante más eficaz en la eliminación de contaminantes. Ensayos de laboratorio.

Estos productos químicos se ensayaron a nivel de laboratorio para comprobar su eficacia siguiendo la metodología indicada en la Publicación V. Básicamente, se han realizado ensayos de FAD en una célula de laboratorio donde las diferentes combinaciones de productos se han probado tanto a la dosis óptima determinada por la técnica FBRM (A. Blanco y col., 2002c y 2002d) como a una

dosis comparable (700-800 mg/L). La caracterización de la eficacia de estos productos se ha llevado a cabo mediante el análisis de la turbidez, la demanda catiónica y la DQO tanto del clarificado de la FAD como del clarificado centrifugado, para analizar la eliminación de MDC. En las **Figuras 25 y 26** se recoge la eficacia de los diferentes productos en la eliminación de contaminantes cuando se utilizaron a una dosis similar (700-800 mg/L).

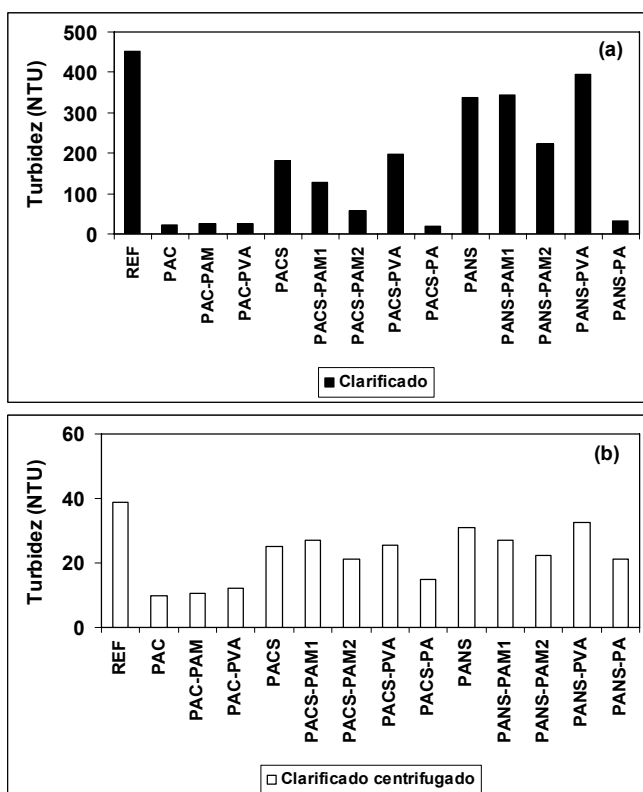


Figura 25.- Eficacia de los productos químicos a dosis de 700-800 mg/L sobre la turbidez en: (a) clarificado y (b) clarificado centrifugado. Fuente: Publicación V.

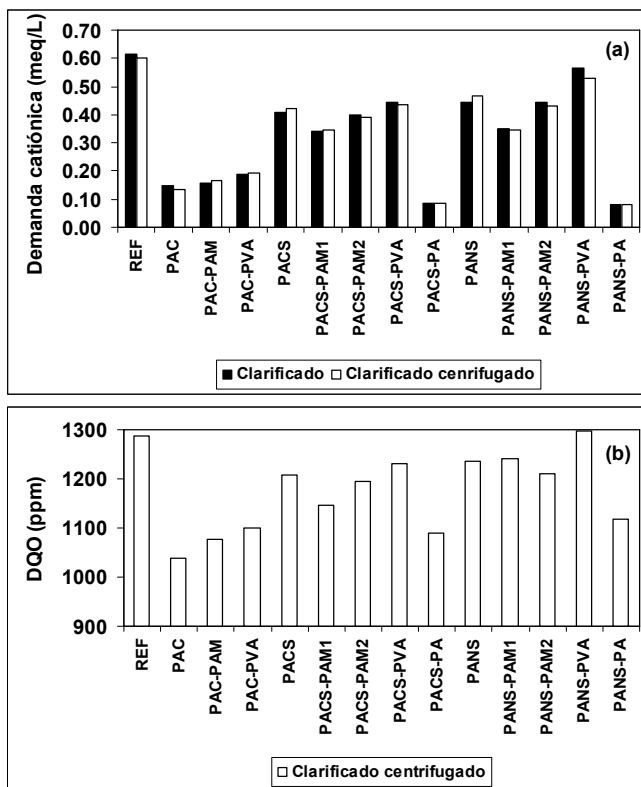


Figura 26.- Eficacia de los productos químicos a dosis de 700-800 mg/L sobre: (a) demanda catiónica y (b) DQO. Fuente: Publicación V.

Los productos químicos de la familia PAC y las modificaciones con poliamina (PACS-PA y PANS-PA) fueron los que redujeron en mayor medida la turbidez de las aguas: alrededor de un 90% en el clarificado y un 50-70% en el clarificado centrifugado, obteniéndose valores residuales de turbidez en el clarificado tan bajos como 20-30 NTU. En el caso de la demanda catiónica, las sales de aluminio modificadas con poliaminas eliminaron un 87% de la demanda catiónica de las aguas, tanto del clarificado como del clarificado centrifugado, mientras que los productos de la familia PAC eliminaron, por término medio, un 73%. Respecto a la DQO, los productos de la familia PAC y las modificaciones con poliamina tuvieron resultados muy similares, alcanzando reducciones del 15-20% en la DQO del clarificado centrifugado.

Aunque los productos de la familia PAC y las modificaciones con poliamina obtuvieron resultados similares, se seleccionaron como productos más eficientes las modificaciones con poliamina de PACS y PANS debido a: (a) la mayor eficacia en la eliminación de demanda catiónica (87% frente a un 73%) y (b) la mayor eficacia en la eliminación de contaminantes también con aguas procedentes de la fabricación de papel estucado ligero (datos no recogidos en esta tesis doctoral). La selección de PANS-PA frente a PACS-PA como el producto más eficiente se hizo

teniendo en cuenta los resultados prácticamente idénticos obtenidos por los dos productos a pesar de que la dosis utilizada de PANS-PA utilizada fue de 700 mg/L y la de PACS-PA fue de 800 mg/L.

Una vez seleccionado el producto más eficaz de los coagulantes desarrollados, y teniendo en cuenta los buenos resultados obtenidos a escala de laboratorio, se evaluó la posibilidad de llevar a cabo pruebas industriales con PANS-PA. Sin embargo, fue necesario seguir estudiando en mayor profundidad el comportamiento de este producto, en diferentes condiciones y con aguas procedentes de productos diferentes: papel prensa y papel LWC, antes de realizar una prueba industrial. Para ello se llevaron a cabo los siguientes estudios:

- El efecto de la dosis de PANS-PA sobre el nivel de clarificación de las aguas con el fin de estimar una dosis de partida para las pruebas industriales (**Figura 27**). Se realizó con aguas procedentes de la fabricación de papel prensa.
- El efecto de combinar PANS-PA con un floculante comercial como sistema dual de tratamiento en la FAD y su eficacia comparada con productos comerciales de referencia. Se utilizaron aguas procedentes de la fabricación de papel prensa.
- Eficacia de PANS-PA en la eliminación de contaminantes en aguas procedentes de la producción de papel LWC.

Estos resultados demostraron que el producto PANS-PA era competitivo comparado con los productos comerciales de referencia como el que se estaba utilizando actualmente en fábrica, especialmente cuando se utilizaba en combinación con un floculante. La dosis requerida de PANS-PA es ligeramente superior al del producto de referencia utilizado en fábrica pero el precio de PANS-PA es ligeramente inferior. El producto demostró una buena eficacia tanto con aguas procedentes de la fabricación de papel prensa como de papel LWC.

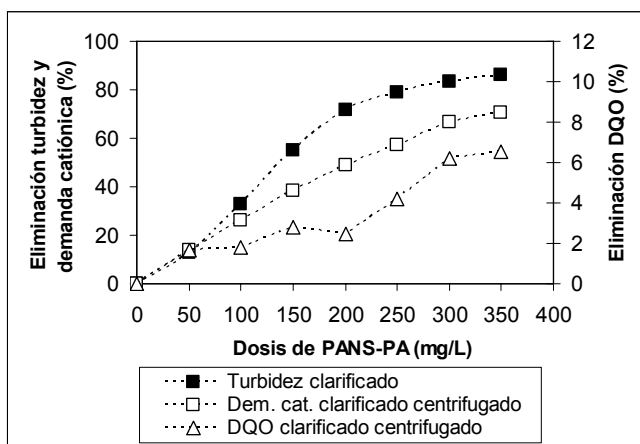


Figura 27.- Eliminación de turbidez, demanda catiónica y DQO en función de la dosis de PANS-PA utilizada. Fuente: Publicación V.

5.2.2. Determinación de la eficacia del coagulante seleccionado en ensayos en planta

Los ensayos en planta se programaron de la siguiente forma. Primero se hizo un ensayo de un solo día cuando la producción era de papel LWC en el que se comprobó la validez de las dosis optimizadas a nivel de laboratorio, y se comprobó que la dosis a utilizar a escala industrial puede reducirse significativamente con respecto a la obtenida en los ensayos de laboratorio, como era de esperar.

Después, se estudió la eficacia de la FAD en una prueba industrial de casi dos meses (53 días), siguiendo el calendario regular de producción de la planta, lo que implica que la mayoría del tiempo se producía papel prensa y el papel LWC se fabricaba sólo 2 ó 3 días al mes (**Figura 28**). Durante este período, la eficacia de la FAD se examinó en las siguientes condiciones:

- a) Sin aditivos.
- b) La adición sólo de floculante (a una dosis fija de 3 mg/L).
- c) La adición sólo de coagulante (PANS-PA) (entre 70 y 300 mg/L).
- d) La adición conjunta de PANS-PA y floculante, con dosis fija de floculante (3 mg/L) y dosis variables de coagulante (entre 70 y 300 mg/L).

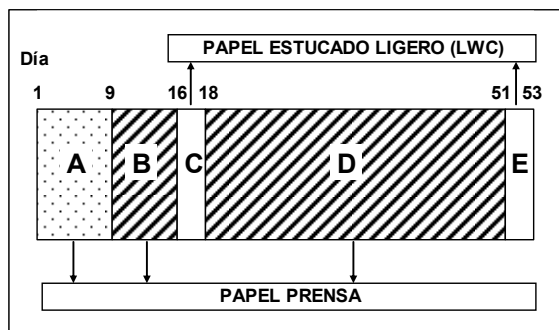


Figura 28.- Cronograma de las pruebas en planta. Fuente: Publicación VI.

5.2.2.1. Producción de papel prensa

Se estudió durante la mayor parte del tiempo que duraron las pruebas (47 días), distribuidos de la siguiente forma: 8 días en la etapa A (antes del inicio del ensayo industrial, para establecer una línea base de referencia), 7 días en la etapa B (los primeros siete días de prueba industrial, justo antes del cambio a producción de papel estucado ligero) y 32 días en la etapa D (después de tres días de producción de papel estucado ligero hasta el siguiente cambio de producción a papel estucado ligero). Se hace necesario distinguir estas etapas porque debido al ensuciamiento de los circuitos durante la producción de papel estucado ligero, la carga contaminante era mayor en la etapa D que en la A o B,

especialmente durante los primeros días y, por tanto, la eficacia de una misma dosis de coagulante o floculante, era menor (ver Publicación VI). Durante este período se tomaron un total de 21 muestras.

En la **Figura 29** se recoge un resumen de los principales resultados obtenidos durante la prueba industrial. En la producción de papel prensa, la FAD por sí misma, sin la adición de ningún aditivo, eliminó alrededor del 70% de la turbidez de las aguas a tratar (media de 7 muestras). La adición de 3 mg/L de floculante aumentó la eficacia de eliminación hasta un 80%. Cuando se utilizaron sistemas duales, la eliminación de turbidez aumentó hasta un 97-99%, obteniéndose aguas clarificadas con una turbidez residual tan baja como 20-40NTU. La dosis de coagulante en el sistema dual no tuvo una gran influencia: se obtuvieron resultados similares a las dosis más bajas de PANS-PA (70-80 mg/L) que a las mayores (230 mg/L). Sin embargo, las dosis más bajas de PANS-PA se analizaron en el período B y al final del período D, cuando la carga contaminante de entrada era inferior a cuando se utilizaron las mayores dosis, los primeros días del período D.

El caso de la demanda catiónica y la DQO es diferente. La demanda catiónica sólo se elimina alrededor de un 4% (media de 7 muestras) cuando no se adicionan aditivos y el uso de 3 mg/L de floculante sólo incrementa esta eliminación hasta un 12% (media de 3 muestras). El coagulante, añadido por sí sólo, logra una reducción importante, hasta el 56% a una dosis de 130 mg/L (media de 2 muestras). Pero los mayores beneficios se obtienen usando de forma combinada el coagulante y el floculante, logrando reducciones de la demanda catiónica que varían entre el 70% y el 90%. Al igual que ocurría antes, las mayores eficacias de eliminación se obtuvieron en el período B y al final del período D. Dosis tan bajas como 70/3 o 80/3 redujeron un 80-90% de la demanda catiónica cuando la carga contaminante era normal (300-400 µeq/L a la entrada). Sin embargo, si la demanda catiónica de entrada era más elevada, como ocurrió en los primeros días de la etapa D, era necesaria mayor cantidad de coagulante (dosis superiores a 200 mg/L) para obtener similares e incluso menores reducciones. Las reducciones de DQO también dependen de la DQO de entrada, alcanzándose reducciones máximas en algunas muestras del 16%, pero con reducciones medias de entre el 6% y el 8%. Sólo los sistemas duales son capaces de conseguir reducciones significativas de este parámetro.

Durante los ensayos en planta, también se llevaron a cabo medidas de "microstickies" y "stickies" secundarios en algunas muestras seleccionadas de acuerdo a la metodología descrita en el capítulo 4 de esta tesis doctoral. Cuando se utiliza sólo floculante, las condiciones industriales de referencia, los "microstickies" sólo se eliminan en un 16% y los "stickies" secundarios en un 12%. Sin embargo, cuando se empezó a añadir coagulante a la unidad (dosis 70/3), la eliminación de "microstickies" y "stickies" secundarios aumentó de forma muy importante, hasta un 42% y un 75%, respectivamente.

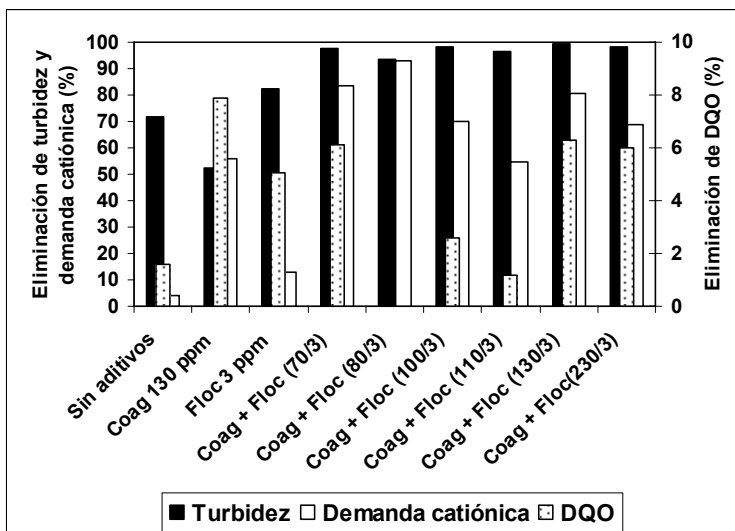


Figura 29.- Resultados obtenidos en la prueba industrial durante la producción de papel prensa. Fuente: Publicación VI.

5.2.2.2. Producción de papel estucado ligero

En este caso se tomaron un total de 9 muestras durante las pruebas: 7 muestras en la etapa C de la prueba (0/3, 70/3, 130/3, 170/3, 270/3 y 300/3) y 2 muestras en la etapa E (0/0 y 0/3). En este caso, la carga contaminante de las aguas de entrada a la FAD en ambas etapas es muy similar y los resultados pueden compararse de forma directa.

La carga contaminante de las aguas procedentes de la fabricación de papel estucado ligero es mucho mayor que en el caso de la producción de papel prensa: alrededor de tres veces mayor en términos de conductividad y DQO y alrededor de seis veces mayor en términos de demanda catiónica y turbidez. Además, el tamaño de las partículas presentes en el agua es menor en el caso del papel LWC que en el papel prensa, lo cual dificulta aún más su eliminación por FAD (Publicación VI).

Los principales resultados obtenidos durante los ensayos en planta con papel LWC se resumen en la **Figura 30**. Para este tipo de papel, el uso combinado de coagulante y floculante es necesario aunque sólo se requiera la eliminación de materia en suspensión (turbidez). Cuando no se utilizan aditivos, la reducción de la turbidez es prácticamente cero. El floculante (0/3) sólo consigue reducir un 25% de la turbidez mientras que el coagulante añadido sin ningún floculante (70/0) puede llegar al 55% de eliminación. Para obtener mayores eficacias en la eliminación de turbidez hay que recurrir a sistemas duales, obteniéndose en estos casos reducciones de turbidez desde el 75% con las dosis más bajas de coagulante (70/3) hasta más del 99% con las dosis más altas de

coagulante (300/3), que equivale a valores residuales de turbidez en el clarificado de sólo 100-200 NTU.

Lo mismo ocurre con la demanda catiónica y la DQO. Si no se añaden aditivos o sólo se añade floculante, la eliminación de demanda catiónica es prácticamente despreciable (siempre inferior al 4%). Cuando se añaden bajas dosis de coagulante se logra incrementar la eliminación de demanda catiónica pero sólo hasta un 10% (70/0). Para alcanzar mayores reducciones es necesario recurrir a sistemas duales con alta dosis de coagulante. Con la máxima dosis de coagulante (300/3), se consiguió una reducción máxima de alrededor del 45%. Para similares dosis de coagulante, la eliminación de demanda catiónica obtenida con aguas procedentes de la fabricación de papel LWC es, aproximadamente, la mitad que la obtenida en aguas procedentes de la fabricación de papel prensa. En el caso de la DQO, la tendencia es muy similar. Si no se añaden aditivos o si sólo se añade floculante, se obtienen eliminaciones del 0% y el 3%, respectivamente. Cuando se añaden sistemas duales, con alta concentración de coagulante, se puede incrementar la eficacia de eliminación aunque sólo hasta un máximo del 7% (tratamiento 300/3).

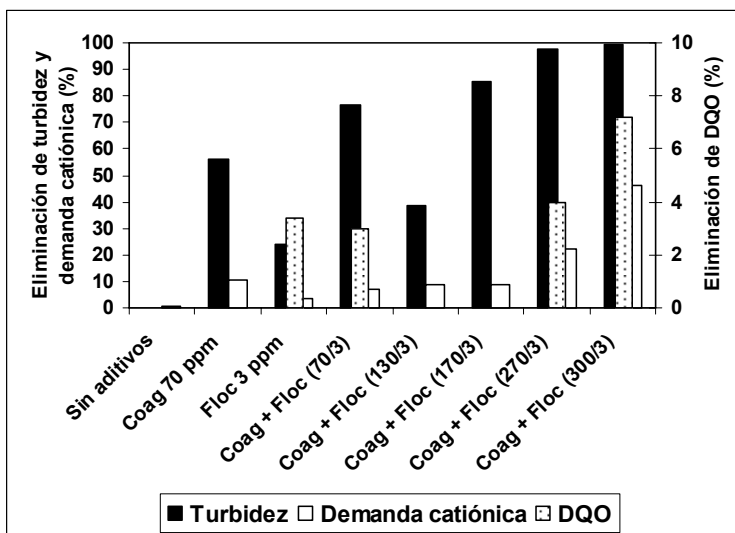


Figura 30.- Resultados obtenidos en la prueba industrial durante la producción de papel estucado ligero. Fuente: Publicación VI.

Este estudio ha demostrado los grandes beneficios que se pueden obtener mediante el uso de estos nuevos coagulantes desarrollados, sobre todo las modificaciones con poliamina, en el tratamiento interno de las aguas por FAD para conseguir una importante eliminación de MDC de las aguas.

5.3. ELIMINACIÓN DE CONTAMINANTES MEDIANTE FLOTACIÓN POR AIRE DISUELTO CON NUEVOS FLOCULANTES DE DIFERENTE DENSIDAD DE CARGA

En esta tesis doctoral se ha llevado a cabo también un estudio profundo de cómo puede afectar una de las propiedades más significativas en el uso de floculantes, la densidad de carga, en la eficacia de eliminación de contaminantes en una unidad FAD, tanto en sistemas simples como en sistemas duales de tratamiento. Esta FAD trata aguas de la producción de papel prensa a partir de 100% papel recuperado.

Se ha estudiado una familia de floculantes muy utilizada en la clarificación de aguas por FAD tanto en la industria papelera como en otras industrias: las poliacrilamidas. Se han analizado en total la eficacia de 9 poliacrilamidas: 5 catiónicas (C1-C5) y 3 aniónicas (A1-A3), con diferentes densidades de carga pero el mismo peso molecular, suministradas por la empresa española SERTEC-20 (**Tabla 10**), con el fin de optimizar la densidad de carga de estas familias de productos en la aplicación establecida.

Tabla 10.- Características de los floculantes utilizados en este estudio.
Fuente: Publicación VII.

| Floculante | Peso molecular (Da) | Densidad de carga (meq/g) |
|------------|----------------------------------|------------------------------|
| C1 | 9·10 ⁶ (Alto) | 1,0 |
| C2 | | 1,5 |
| C3 | | 2,5 |
| C4 | | 3,0 |
| C5 | | 3,5 |
| A1 | 12·10 ⁶ (Muy alto) | 0,75 |
| A2 | | 0,925 |
| A3 | | 1,5 |

Además de estudiar la influencia de la densidad de carga de las poliacrilamidas, también se ha llevado a cabo un estudio complementario para evaluar la posibilidad de utilizar de la técnica FBRM para predecir la eficacia de distintos sistemas de tratamiento (tanto en sistemas simples como duales) en una unidad FAD. Esta técnica se ha utilizado tanto para caracterizar los mecanismos de floculación involucrados como para predecir cuál es el producto más eficaz, habiéndose comparado con técnicas tradicionales de determinación de eficacia (demanda catiónica).

5.3.1. Evaluación de la eficacia de poliacrilamidas de diferente densidad de carga

5.3.1.1. Sistemas simples

En primer lugar se ha estudiado la eficacia de las poliacrilamidas (PAMs) como tratamiento único para la eliminación de contaminantes en una célula FAD de laboratorio. De esta manera, se analiza si este tipo de productos es suficiente para alcanzar una buena reducción de contaminantes, sirve también para una posterior comparación con los resultados que se obtienen utilizando sistemas duales. En la **Figura 31** se compara la carga contaminante del clarificado obtenida por los diferentes tratamientos simples con respecto a una referencia o blanco (denominado "REF") que se obtiene sin añadir aditivos en la FAD. Todas las poliacrilamidas se utilizaron a una dosis fija, de 20 mg/L, de acuerdo con resultados obtenidos previamente.

De acuerdo a lo esperado, las poliacrilamidas aniónicas (A-PAMs) no interaccionaron con los contaminantes presentes en las aguas, dado el carácter fundamentalmente aniónico de estos contaminantes. Los floculantes catiónicos, por su parte, redujeron la turbidez en un intervalo del 20-50%, siendo la poliacrilamida catiónica (C-PAM) con la menor densidad de carga (C1), la más efectiva. Las reducciones de DQO obtenidas han sido muy bajas (< 5%), excepto para el floculante de mayor carga (C5), que obtuvo una reducción del 10%. La reducción de la demanda catiónica es muy similar en todas las C-PAMs, en un intervalo del 13-23%; C1 y C5 fueron los floculantes más eficaces (reducción por encima del 20%).

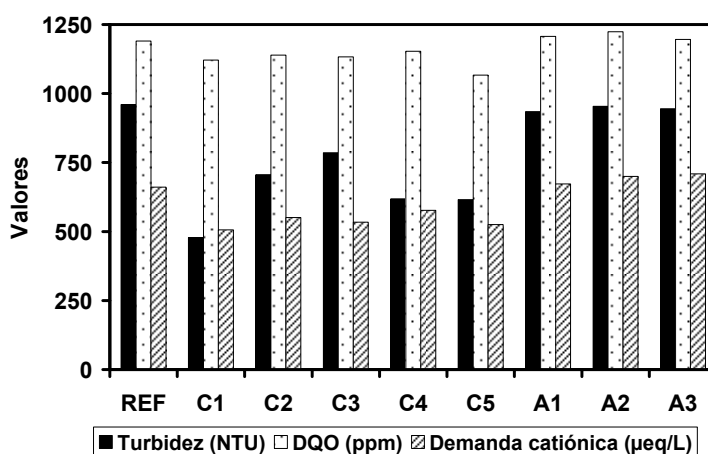


Figura 31.- Turbidez, DQO y demanda catiónica de las aguas clarificadas por FAD (sistemas simples). Fuente: Publicación VII.

Los resultados muestran que no existe una clara relación entre la densidad de carga del floculante y su eficacia en FAD. Las PAMs más efectivas

son tanto la C-PAM de menor carga (C1) como la de mayor carga (C5). Estudios previos, centrados fundamentalmente en la desestabilización de MDC en aguas de proceso de pasta termomecánica (TMP), indican que las C-PAMs de mayor carga suelen ser más efectivas que las de menor carga (V. Saarimaa y col., 2006a; M. Nurmi y col., 2006) aunque una carga demasiado alta puede ser perjudicial porque puede provocar una reducción en la adsorción de los contaminantes (M. Nurmi y col., 2003). Sin embargo, hay pocas referencias que comparando varias C-PAMs hayan observado una mayor eficacia en la eliminación de contaminantes con las PAMs de menor densidad de carga (L. Wagberg y T. Nordqvist, 1999; M. Nurmi y col., 2004).

La posible explicación de una mayor eficacia de la C-PAM de menor carga puede relacionarse con el mecanismo de floculación por puentes, reconocido como el mecanismo de floculación dominante cuando se utilizan C-PAMs (T. Abraham y col., 2004; V. Saarimaa y col., 2006b). La **Figura 32** muestra el mecanismo de floculación propuesto para C1, caso A, y para una de las C-PAM con alta densidad de carga, caso B. Las fuerzas electrostáticas de atracción entre C1 y la superficie de la partícula son débiles debido a la baja carga del polímero. Por esta razón, las cadenas de polímero adsorbidas pueden mantenerse en una conformación muy extendida y así, debido a la baja densidad de carga del polímero, el número de cadenas de polímero que puede interactuar con cada partícula es mayor que en el caso B (L. Wagberg y T. Nordqvist, 1999; M. Nurmi y col., 2004). Esto hace que puedan existir más puentes entre cada partícula y las partículas adyacentes, formando flóculos de un tamaño grande que se agregan lentamente hasta formar flóculos de tamaño muy grande. La densidad de los flóculos en este caso es baja debido a los puentes entre las partículas que lo constituyen son largos y, por tanto, pueden eliminarse fácilmente por flotación.

En el caso B, las fuerzas electrostáticas entre las partículas y las cadenas de polímero son más fuertes, y consiguientemente:

- a) La conformación de las cadenas adsorbidas es menos extendida.
- b) Un número menor de cadenas de polímero pueden interactuar con cada partícula, debido a la repulsión entre los grupos cargados y por tanto, pueden formarse un menor número de puentes entre las partículas y los flóculos tienen un menor tamaño (M. Nurmi, 2003).
- c) Los puentes son de menor tamaño que en el caso A, por lo que los flóculos son más compactos y densos, y por consiguiente, más difíciles de ser eliminados por flotación.

No obstante, la mayor capacidad de neutralización de las C-PAMs de mayor densidad de carga incrementa la eficacia de la neutralización de los coloides aniónicos para una misma dosis de poliacrilamida (M. Nurmi y col., 2006). En el caso de C5, la densidad de carga podría ser lo suficientemente alta, para inducir la evolución desde un mecanismo de floculación por puentes a uno por parches (M.G. Rasteiro y col., 2008).

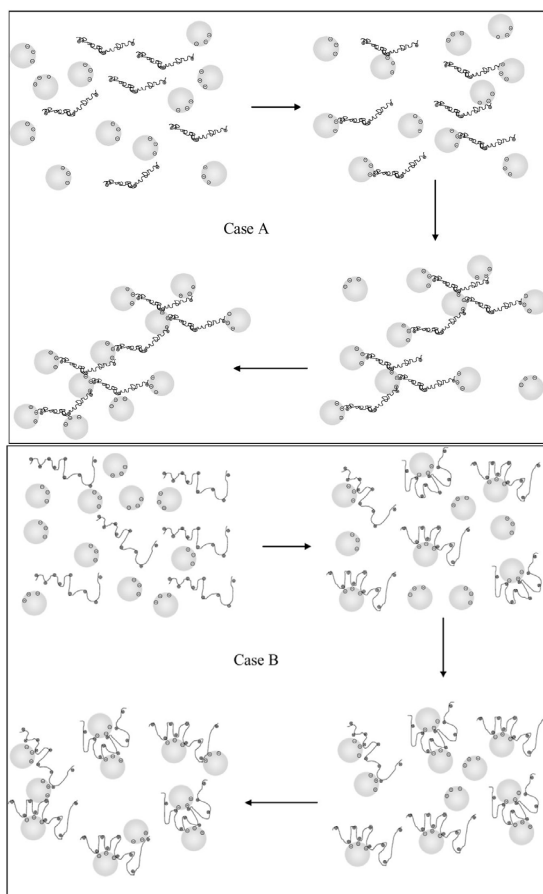


Figura 32.- Esquema del mecanismo de floculación propuesto. Caso A: C1.
Caso B: C-PAM de alta densidad de carga. Fuente: Publicación VII.

5.3.1.2. Sistemas duales

La **Figura 33** recoge los principales resultados obtenidos en la clarificación de las aguas por FAD utilizando sistemas duales de tratamiento. También se incluyen los datos referentes a la utilización de sólo coagulante. En este caso se utilizaron dosis fijas de 500 mg/L para el coagulante y 20 mg/L para los floculantes.

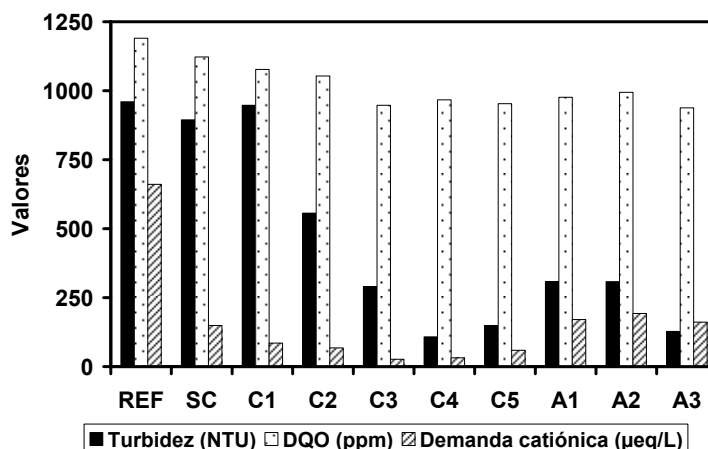


Figura 33.- Turbidez, DQO y demanda catiónica de las aguas clarificadas por FAD (coagulante sólo y sistemas duales). Fuente: Publicación VII.

La combinación del coagulante con las A-PAMs redujo la turbidez en un intervalo del 70-90%, la DQO en un 15-20% y la demanda catiónica en un 70-75%. Si se utilizan C-PAMs con el coagulante, las reducciones obtenidas son del 1-90% de la turbidez, un 10-20% de la DQO y un 90-95% de la demanda catiónica. Los resultados obtenidos con la mejor A-PAM (A3) y con la mejores C-PAMs (C4 y C5) son similares, excepto por la demanda catiónica, debido a la contribución de la carga de los polímeros a la carga total que se mide por titulación coloidal.

El coagulante por sí sólo no produce la agregación de contaminantes, sólo consigue reducciones del 7% de la turbidez y del 6% de la DQO, pero induce un importante incremento de la agregación que se obtiene después, cuando se añade la poliacrilamida. El coagulante induce la neutralización de la carga aniónica, facilitando la desestabilización de la MDC y aumentando la cantidad de poliacrilamida disponible para flocular los agregados (A. Sundberg y col., 1994; A.J. Dunham y col., 2000). Sin embargo, existe un límite en la dosis a utilizar de coagulante: si se añade demasiado coagulante las partículas empiezan a repelerse debido a la estabilización estérica y electrostática. Esto ocurre cerca del punto isoelectrico de las aguas. En nuestro estudio, la dosis del coagulante se fijó para obtener una reducción de demanda catiónica de alrededor del 75% de las aguas a tratar para evitar la neutralización total de las aguas pero aún suficiente para obtener una buena eliminación de MDC (A.J. Dunham y col., 2000).

Los resultados muestran una clara relación entre la eliminación de turbidez y la densidad de carga de los floculantes. La A-PAM de mayor carga (A3) es más eficiente que las poliacrilamidas de menor carga (A1 y A2) debido a la mayor interacción con el coagulante adsorbido en los coloides. En el caso de las C-PAMs, la densidad de carga óptima es 3,0-3,5 meq/g (C4 y C5). En presencia

del coagulante, las fuerzas electrostáticas entre las poliacrilamidas catiónicas y las partículas son menores debido a la menor carga residual de la superficie de las partículas. Consecuentemente, la adsorción de C1 es demasiado débil para formar flóculos útiles mientras que los floculantes con una mayor densidad de carga pueden adsorberse con una conformación extendida y formar flóculos de mayor tamaño. Estudios previos, centrados en la eliminación de extractivos de la madera en aguas de proceso de fabricación de TMP, han demostrado que el punto de carga nula y el punto de óptima floculación difieren considerablemente uno del otro en la floculación por puentes, como ocurre en los sistemas simples analizados en este estudio. Pero si se utilizan sistemas duales, la máxima eliminación de MDC se obtiene con una dosis de coagulante cercana al punto isoelectrico (L. Wagberg y L. Odberg, 1991; J. Nylund, 1997; M. Nurmi y D. Eklund, 2000; M. Nurmi y col., 2004).

5.3.2. Evaluación de la eficacia de los tratamientos mediante la técnica FBRM

En este estudio se ha llevado a cabo una comparativa entre una técnica convencional para determinar la eficacia en un proceso de floculación, como es el análisis de la carga, con una técnica novedosa como es la técnica FBRM (A. Blanco y col., 2002c y 2002d). Con la técnica FBRM, no es necesario llevar a cabo ensayos de flotación por aire disuelto para seleccionar los productos más eficientes. Esta técnica, además de ser de utilidad para el seguimiento y monitorización de la floculación, permite obtener también información valiosa para determinar cuáles son los mecanismos de floculación involucrados en cualquier proceso de floculación.

En el caso de sistemas simples, cuando se utiliza sólo floculante, tanto la demanda catiónica del clarificado como diferentes estadísticos obtenidos por la técnica FBRM pueden predecir adecuadamente la eficacia en la FAD. Resultados comparables, e incluso mejores si no se tiene en cuenta en el ajuste a C1, que tiene un mecanismo de floculación diferente, se pueden obtener con diferentes estadísticos del FBRM como el número de cuentas entre 10 y 100 μm , el número de cuentas totales (entre 1 y 1000 μm) o el tamaño medio de cuerda (**Tabla 11**).

En el caso de la predicción de la eficacia de los sistemas duales, la demanda catiónica de las aguas clarificadas no puede utilizarse de forma satisfactoria. Si la neutralización fuera el mecanismo principal de floculación, la eficacia de eliminación óptima debería ser la cercana al punto isoelectrico, pero este no es el caso. Aunque el coagulante actúa por un mecanismo de neutralización, la posterior etapa de floculación con las poliacrilamidas, no. Por esta razón, pequeñas diferencias en la demanda catiónica del clarificado, como por ejemplo 90 $\mu\text{eq/L}$ (C1) y 60 $\mu\text{eq/L}$ (C5), dan lugar a grandes diferencias en, por ejemplo, la eliminación de turbidez, un 1% con C1 y un 85% con C5.

Por tanto, son necesarias otras medidas, diferentes de los métodos tradicionales, para predecir y controlar la eficacia de un proceso de floculación. En este sentido, la técnica FBRM es una herramienta que puede utilizarse independientemente de si se analizan sistemas simples o duales. Se han obtenido buenas correlaciones para predecir la eficacia en la eliminación de turbidez y DQO con diferentes estadísticos proporcionados por la técnica (**Tabla 11**).

Tabla 11.- Correlación entre la eficacia de la FAD (en términos de turbidez y DQO) con respecto a la demanda catiónica y a diferentes estadísticos obtenidos con la técnica FBRM.
Fuente: Publicación VII.

| | Sistemas simples* | | Sistemas duales | |
|--|-------------------|-------|-----------------|-------|
| | R^2 | | R^2 | |
| | Turbidez | COD | Turbidez | COD |
| Demanda catiónica | 0,773 | 0,815 | 0,001 | 0,003 |
| Número de cuentas (10-100 μm) | 0,946 | 0,868 | 0,891 | 0,840 |
| Número total de cuentas | 0,733 | 0,844 | 0,888 | 0,835 |
| Tamaño medio de cuerda (1-1000 μm) | 0,900 | 0,756 | 0,617 | 0,664 |

*C1 no está incluido en estos ajustes debido a su diferente mecanismo de floculación.

En este estudio ha podido constatar cómo la optimización de la densidad de carga de un floculante convencional puede mejorar de forma muy importante la eliminación de contaminantes en una unidad FAD y también se ha demostrado la utilidad de la técnica FBRM para predecir la eficacia de las unidades FAD.

6. CONCLUSIONES

Con esta tesis doctoral se ha profundizado tanto en un mayor conocimiento del origen y comportamiento de los contaminantes más importantes en la fabricación de papel reciclado como en el establecimiento de métodos preventivos y correctores que minimicen al máximo la acumulación de dichos contaminantes.

El análisis de la influencia del cierre de los circuitos de agua sobre la acumulación de materia disuelta y coloidal ha permitido concluir los siguientes aspectos:

- El efecto del cierre de los circuitos sobre la contaminación de las aguas es muy importante, especialmente a partir de consumos de agua de alimentación inferiores a 5 m³/t, donde la acumulación de contaminantes es exponencial.
- La materia orgánica (DQO y COT) se acumula en mayor medida que la materia inorgánica (conductividad). Sin embargo, existen sales específicas como los sulfatos o los cloruros, que se acumulan en mayor medida. La alcalinidad y la dureza son los parámetros sobre los que la reducción del consumo de agua tiene una menor influencia.
- La liberación o solubilización de contaminantes del papel recuperado no es constante y depende de la carga contaminante presente en las aguas. Cuando la carga contaminante de las aguas es mayor, la solubilización de contaminantes desde el papel recuperado es menor, y viceversa. En este sentido, se ha demostrado que el considerar una solubilización constante en vez de variable en los programas de simulación del proceso, puede conducir a errores importantes. Estos errores son mayores cuando se analizan parámetros típicamente substantivos como la alcalinidad o la dureza, pero también significativos en el caso de la DQO y la conductividad, y cuando se simulan bajos consumos de agua de alimentación.

El análisis de la problemática derivada de los compuestos formadores de depósitos adherentes en la fabricación de papel reciclado nos ha permitido concluir estos hechos:

- La cuantificación completa de los "stickies" no es posible con el uso de un único método de cuantificación. Se requiere una metodología integral, como la propuesta en este trabajo, que combine distintos métodos de cuantificación complementarios, para obtener una visión completa de la fenomenología asociada a este tipo de contaminantes.

- La eliminación de "stickies" totales oscila entre el 80% y el 90% en una línea de destintado convencional. Las eficacias de eliminación para cada tipo de "stickies" son: 90% para "macrostickies", 70% para "microstickies" y 20% para "stickies" secundarios. El lazo 1 es el más importante en cuanto a la eliminación de "stickies". En concreto, la etapa de ranuras finas es la más eficiente en cuanto a la eliminación de "macrostickies" (un 82% respecto de la entrada) y la preflotación es la unidad más eficiente para la eliminación de "microstickies" (un 70% respecto de la entrada) y "stickies" secundarios (un 20% respecto de la entrada).
- Los compuestos formadores de depósitos más problemáticos, los "stickies" recalcitrantes, han sido identificados y son, principalmente, el acetato de polivinilo, los poliacrilatos, los compuestos derivados del estireno y los ácidos grasos y resínicos y sus correspondientes ésteres. Se ha demostrado que estos compuestos son muy difíciles de eliminar en el proceso de fabricación y que se acumulan en las etapas finales del mismo. Estos compuestos se han detectado de forma mayoritaria en los cartones presentes en las materias impropias, que contaminan el papel recuperado utilizado como materia prima.

La utilización de una metodología de superficie de respuesta para el estudio de la influencia de la química de pulpado sobre la liberación de materia disuelta y coloidal ha permitido obtener una herramienta, adaptada para cada papel recuperado utilizado como materia prima y su posible contaminación (materias impropias), que permite predecir la contaminación liberada a las aguas para diferentes mezclas de papeles recuperados a distintas dosis de aditivos de pulpado. De este estudio, se han podido extraer las siguientes conclusiones:

- La química de pulpado es un factor muy importante para la mayor o menor liberación de contaminantes en el proceso. Se ha demostrado que el hidróxido sódico es el aditivo que tiene una mayor influencia sobre la contaminación de las aguas por lo que se propone un destintado neutro o un destintado alcalino reducido. También se ha determinado la naturaleza de las sustancias liberadas con cada tipo de papel recuperado según las dosis de aditivos empleadas: en el caso de las materias impropias, por ejemplo, los aditivos de pulpado apenas tienen influencia sobre los sólidos o la DQO liberada, pero tienen una gran influencia sobre la demanda catiónica.

En el estudio de eliminación de contaminantes mediante la optimización de los tratamientos químicos en una unidad de flotación por aire disuelto, se han obtenido las siguientes conclusiones:

- La flotación por aire disuelto es un tratamiento efectivo para el tratamiento interno de las aguas de proceso, especialmente si se optimizan los coagulantes y floculantes utilizados. En este caso, además

de la eliminación de sólidos en suspensión, también es posible una eliminación significativa de materia disuelta y coloidal y de compuestos formadores de depósitos adherentes. La búsqueda de nuevos tratamientos químicos es de vital importancia para conseguir aumentar la eficacia de esta unidad.

- Se ha demostrado que existe una importante sinergia entre diferentes sales de aluminio y polielectrolitos catiónicos y, en concreto, la combinación de sales de aluminio con poliaminas cuaternarias es muy efectiva en la eliminación de materia disuelta y coloidal. Los ensayos en planta con este tipo de producto han resultado un éxito.
- La optimización de la densidad de carga de un floculante convencional, como las poliacrilamidas, también puede mejorar de forma considerable la eficacia de eliminación de contaminantes. En el caso de utilizar sistemas simples, la densidad de carga óptima es la más baja o la más alta de las analizadas, obteniéndose menores eficacias con las poliacrilamidas de densidad de carga intermedia. En el caso de sistemas duales, las poliacrilamidas con mayor densidad de carga son las más eficaces.
- La técnica FBRM es una herramienta muy útil en el seguimiento de los procesos de floculación aplicados a la flotación por aire disuelto. Permite obtener información de los procesos y mecanismos de floculación y predecir la eficacia de las unidades de flotación.

7. BIBLIOGRAFÍA

- Abraham, T.; Christendat, D.; Xu, Z.; Masliyah, J.; Gohy, J.F.; Jerome, R. Role of polyelectrolyte charge density in tuning colloidal forces. *AIChE J.* **2004**, 50(10), 2613-2626.
- Abubakr, S.M.; Hrutfiord, B.F.; Reichert, T.W.; Mckean, W.T. Retention mechanism of metal cations in recycled and never-dried pulps. *Tappi J.* **1997**, 80(2), 143-148.
- Ackermann, C.; Gottsching, L.; Pakarinen, H. Papermaking potential of recycled fiber. En: Gottsching, L. y Pakarinen, H. (eds.). *Papermaking Science and Technology, Book 7, Recycled Fiber and Deinking*; Fapet Oy: Jyväskylä (Finlandia), 2000, 359-439.
- Ackermann, C.; Putz, H.-J.; Göttching, L. Potential of stickies in brown recycled fiber pulps. *Prog. Pap. Recycl.* **2002**, 12(1), 32-45.
- Alexander, S.D.; Dobbins, R.J. The buildup of dissolved electrolytes in a closed paper mill system, *Tappi J.* **1977**, 60(12), 117-120.
- Asp, F. *Detrimental substances in a deinking mill*. Tesina. Abo Akademi University (Finlandia), 1994.
- ASPAPEL. *Memoria de Sostenibilidad*. ASPAPEL, 2008.
- Basta, A.H.; Zhan, H.; He, B.; Wang, X.; Zao, G. Cleaning efficiency of process water in newsprint mill. *Prog. Pap. Recycl.* **2004**, 13(3), 13-22.
- Belosinschi, D.; Bobu, E. Process water of papermaking: model building and characterization. *Environ. Eng. Manag. J.* **2007**, 6(4), 261-268.
- Ben, Y.; Dorris, G.; Hill, G.; Allen, J. Contaminant removal from deinking process water. Part I: Mill benchmarking. *Pulp Pap. Can.* **2003**, 104(1), 42-48.
- Ben, Y.; Dorris, G.M.; Page, N. Characterization of dissolved air flotation rejects. *Pulp Pap. Can.* **2004**, 105(11), 28-33.
- Berard, P. Filling in the holes after closing the loop. *Pulp Pap. Int.* **2000**, 42(4), 44-51.
- Blanco, A.; Negro, C.; Monte, M.C.; Otero, D.; Tijero, J. New system to predict deposits due to DCM destabilization in paper mills. *Pulp Pap. Can.* **2000**, 101(9), 40-43.
- Blanco, A.; Negro, C.; Monte, C.; Fuente, H.; Tijero, J. Overview of the two major deposit problems in recycling: slime and stickies. Part I: slime problems in recycling. *Prog. Pap. Recycl.* **2002a**, 11(2), 14-25.
- Blanco, A.; Negro, C.; Monte, C.; Fuente, H.; Tijero, J. Overview of the two major deposit problems in recycling: slime and stickies. Part II: stickies problems in recycling. *Prog. Pap. Recycl.* **2002b**, 11(2), 26-37.
- Blanco, A.; de la Fuente, E.; Negro, C.; Monte, M. C.; Tijero, J. Focused beam reflectance measurement as a tool to measure flocculation. *Tappi J.* **2002c**, 1(10), 14-20.
- Blanco, A.; Fuente, E.; Negro, C.; Tijero, J. Flocculation monitoring: focused beam reflectance measurement as a measurement tool. *Can. J. Chem. Eng.* **2002d**, 80(4), 734-740.
- Blanco, A.; Negro, C.; Monte, C.; Fuente, E.; Tijero, J. The challenges of sustainable papermaking. *Environ. Sci. Technol.* **2004**, 38(21), 414-420.
- Blazey, M.A.; Grimsley, S.A.; Chen, G.C. Identifying active and passive components of machine deposits. 2005 TAPPI Practical Papermaking Conference, Milwaukee (Estados Unidos), Mayo 2005; TAPPI Press: Atlanta (Estados Unidos), 2005, sesión 1.

- Bourgogne, G.; Laine, J.E. A review of the effects of reduced water consumption on the wet end of the paper machine and the quality of paper. *Pap. Puu-Pap. Timber* **2001**, 83(3), 190-203.
- Brun, J.; Delagoutte, T.; Blanco, A. Identification and quantification of the main sources of dissolved and colloidal materials in recovered papers. *Rev. ATIP* **2003**, 57(4), 12-21.
- Brun, J.; Carré, B. Potential of dissolved air flotation to remove colloidal and dissolved materials in order to reduce deposits. 1st CTP-PTS Packaging paper and board recycling, Grenoble (Francia), 29 Nov.-1 Dic. 1999; CTP: Grenoble (Francia), 1999.
- Brun, J.; Delagoutte, T.; Carré, B. Origins and effects of dissolved and colloidal materials. *Prog. Pap. Recycl.* **2007**, 17(1), 12-21.
- Burnet, A.; Marlin, N.; Carré, B.; Fabry, B.; Ayala, C.; Chirat, C. Influence of paper grades and bleaching chemicals on DIP brightness and effluent quality. *Prog. Pap. Recycl.* **2007**, 17(1), 5-11.
- Cao, B.; Heise, O. Analyzing contaminants in OCC: wax or not wax?. *Pulp Pap. Can.* **2005**, 106(4), 41-45.
- Cao, B.; Herro, J.; Spielbauer, J. Summary of North America newsprint mill stickies study (May 2001-April 2002). 89th PAPTAC Annual meeting, Montreal (Canadá), 27-30 Enero 2003. PAPTAC: Montreal (Canadá), 2003, session 5D-2.
- Carré, B.; Brun, J.; Galland, G. The incidence of the destabilization of the pulp suspension on the deposition of secondary stickies. *Pulp Pap. Can.* **1998**, 99(7), 75-79.
- CEPI 2007 Statistics Report. CEPI, Bruselas (Bélgica), 2008.
- Chai, X.-S.; Samp, J.C.; Yang, Q.F.; Song, H.N.; Zhang, D.C.; Zhu, J.Y.. Determination of microstickies in recycled whitewater by headspace gas chromatography. *J. Chromatogr. A* **2006**, 1108(1), 14-19.
- Curley, J.; Jones, B.; Wiseman, N.; Xiao, H. Reducing the reliance on fresh water. *Pap. Technol.* **1999**, 40(3), 49-58.
- Declaración Europea sobre la Recuperación y el Reciclaje de Papel (2000-2005). European Recovered Paper Council (ERPC), 2000.
- Declaración Europea sobre el Reciclaje de Papel (2006-2010). European Recovered Paper Council (ERPC), 2006.
- Delagoutte, T. Management and control of stickies. *Prog. Pap. Recycl.* **2005**, 15(1), 31-41.
- Delagoutte, T.; Brun, J.; Galland, G. Drying section deposits: identification of their origin. *Inv. Téc. Pap.* **2003**, 40(149), 153-158.
- Delagoutte, T.; Brun, J. Drying section deposits: origin, identification and influence on recycling processes. Deinking and packaging lines comparison. *Rev. ATIP* **2005**, 59(2), 17-25.
- De Jong, R.L. Stickies classification. *Prog. Pap. Recycl.* **2004**, 13(3), 43-45.
- Doshi, M.; Dyer, J.; Aziz, S.; Jackson, K.; Abubakr, S. Quantification of micro stickies. *Prog. Pap. Recycl.* **1997**, 7(1), 80-83.
- Doshi, M.R.; Blanton, A.; Negro, C.; Dorris, G.M.; Castro, C.C.; Hamann, A.; Haynes, R.D.; Houtman, C.; Scallon, K.; Putz, H.-J.; Johansson, H.; Venditti, R.A.; Copeland, K.; Chang, H.-M. Comparison of microstickies measurement methods. Part I: sample preparation and measurement methods. *Prog. Pap. Recycl.* **2003a**, 12(4), 35-42.
- Doshi, M.R. ; Blanco, A.; Negro, C.; Monte, C.; Dorris, G.M.; Castro, C.C.; Hamann, A.; Haynes, R.D.; Houtman, C.; Scallon, K.; Putz, H.-J.; Johansson, H.; Venditti,

- R.A.; Copeland, K.; Chang, H.-M. Comparison of microstickies measurement methods. Part II: results and discussion. *Prog. Pap. Recycl.* **2003b**, 13(1), 44-53.
- Doshi, M.R.; Dyer, J.M. Various approaches to stickies classification. *Prog. Pap. Recycl.* **2007**, 16(4), 44-48.
- Douek, M.; Guo, X.-Y.; Ing, J. 1997 TAPPI Recycling Symposium Proceedings, Chicago (Estados Unidos), 14-16 Abril, 1997; TAPPI Press: Atlanta (Estados Unidos), 1997, 313-330.
- Douek, M.; Sitholé, B.; Banerjee, S. Survey of deposits and contaminants in mills using recycled fiber. *Prog. Pap. Recycl.* **2003**, 13(1), 12-22.
- Dunham, A.J.; Tubergen, K.R.; Govoni, S.T.; Alfano, J.C. The effects of dissolved and colloidal substances on flocculation of mechanical pulps. *J. Pulp Pap. Sci.* **2000**, 26(3), 95-101.
- Emerson, D. Single stream vs. source separated recycling. *BioCycle* **2004**, 45(3), 22-25.
- Ervasti, I.; Henttonen, J. 3rd CTP/PTS Packaging Paper & Board Recycling Symposium, Grenoble (Francia), 16-18 Marzo 2004; CTP: Grenoble (Francia).
- Fairbank, M.; Keenan, D.; Peters, H.; Prein, M.; Schwarzbach, A.; Wells, L. Effect of recovered paper quality and deinking process parameters on dirt levels in newsprint. *Pulp Pap. Can.* **2006**, 107(12), 64-67.
- Faul, A. Quality aspects of recovered paper for deinking. *Prog. Pap. Recycl.* **2005**, 15(1), 6-10.
- Faul, A. Stickies terminology – The Zellcheming approach. *Prog. Pap. Recycl.* **2002**, 11(2), 66-69.
- Ferguson, L.D. Deinking Chemistry: part 1. *Tappi J.* **1992a**, 75(7), 75-83.
- Ferguson, L.D. Deinking Chemistry: part 2. *Tappi J.* **1992b**, 75(8), 49-58.
- Garver, T.M.; Xie, T.; Boegh, K.H. Variation of white water composition in a TMP and DIP newsprint paper. *Tappi J.* **1997**, 80(8), 163-173.
- Gassmann, H. Avoiding adhesive contaminants by mechanical separation in screens and cleaners. *Wochenbl. Papierfabr.* **1998**, 126(19), 925-928.
- Gilbert, C.D.; Hsieh, J.S.; Xu, Y.; Deng, Y. Effects of white-water closure on the physical properties of linerboard. *Tappi J.* **2000**, 83(4), 68.
- Gruber, E.; Gattermayer, J.; Pätzold, R. Adsorption of micro-disperse polymers with adhesive potential (Micro-stickies). *Das Papier* **2000**, 5, 74-80.
- Guo, X.Y.; Douek, M. Analysis of deposits/stickies from newsprint mills using recycled fibre. *J. Pulp Pap. Sci.* **1996**, 22(11), J431-J439.
- Guo, J.; Severtson, S.J. Inhibition of calcium carbonate nucleation with aminophosphates at high temperature, pH and ionic strength. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, 43(17), 5411-5417.
- Guo, J.; Severtson, S.J.; Gwin, L.E. Optimizing the monomer composition of acrylic water-based pressure-sensitive adhesives to minimize their impact on recycling operations. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, 46(9), 2753-2759.
- Hamm, U.; Bobek, B.; Demel, I.; Dietz, W. Will excessive calcium loads prevent the closure of water loops in paper mills?. *Das Papier* **2001**, 1, 46-52.
- Hamann, L.; Blechschmidt, J. Stickies – new approaches to resolve the problem. *Wochenbl. Papierfabr.* **2000**, 128(20), 1364-1370.
- Hamann, L.; Strauss, J. Stickies: definitions, causes and control options. *Wochenbl. Papierfabr.* **2003**, 131(11-12), 652-663.
- Haynes, R.D. Measurement of micro stickies formation. *Prog. Pap. Recycl.* **2003**, 12(2), 19-26.

- Haynes, R.D.; Merza, J.; Lapierre, L.; Dorris, G.; Taylor, C.; Allen, J.; Hill, G. A 10-day mill trial of near-neutral sulphite deinking. Part II: Recycled plant. Pulp Pap. Can. **2006**, 107(5), 33-38.
- Heise, O.U.; Kemper, M.; Wiese, H.; Krauthauf, E.A. Removal of residual stickies at Haindl Paper using new flotation technology. Tappi J. **2000**, 83(3), 73-79.
- Heller, P.; Scott, W.E.; Springer, A.M. Potential operational problems under conditions of complete water reuse. Tappi J. **1979**, 62(12), 79-84.
- Holbery, J.D.; Wood, D.L.; Fisher, R.M. Analysis and characterization of contaminants in OCC recycle furnishes. Tappi J. **2000**, 83(7), 57.
- Holik, H. Unit operations and equipment in recycled fiber processing. En: Gottsching, L. y Pakarinen, H. (eds.). Papermaking Science and Technology, Book 7, Recycled Fiber and Deinking; Fapet Oy: Jyväskylä (Finlandia), 2000, 88-209.
- Hsu, N.N.-C.; Schroeck, J.J.; Errigo, L. Identification of the origins of stickies in deinked pulp. Tappi J. **1997**, 80(4), 63-68.
- Hubbe, M.A.; Rojas, O.J.; Venditti, R.A. Control of tacky deposits on paper machines: a review. Nord. Pulp Pap. Res. J. **2006**, 21(2), 154-171.
- Huo, X.; Venditti, R.A.; Chang, H. Use of deposition and extraction techniques to track adhesive contaminants (stickies) in a papermill. Prog. Pap. Recycl. **2001**, 10(2), 15-23.
- INGEDE. Método nº 6 "Precipitation of anionic substances" [consultado en octubre de 2008]. Disponible en: <http://www.ingede.de/ingindx/methods/meth06pe.pdf>
- INGEDE. Método nº 4 "Evaluation of macrostickies in deinked pulp" [consultado en octubre de 2008]. Disponible en: <http://www.ingede.de/ingindx/methods/meth04pe.pdf>
- IPPC. Prevención y Control Integrados de la Contaminación: Documento de referencia de mejores técnicas disponibles en la industria de la pasta y papel. Documento BREF. Ministerio de Medio Ambiente, 2003.
- ISO 15360-1:2000. Recycled pulps – Estimation of stickies and plastics – Part 1: Visual method.
- ISO 15360-2:2001. Recycled pulps – Estimation of stickies and plastics – Part 2: Image analysis method.
- Johansson, H.; Wikman, B.; Lindstrom, E.; Osterberg, F. Detection and evaluation of micro-stickies. Prog. Pap. Recycl. **2003**, 12(2), 4-12.
- Jones, D.R. Enzymes: using mother nature's tools to control man-made stickies. Pulp Pap. Can. **2005**, 106(2), 23-25
- Kanto Öqvist, L.; Salkinoja-Salonen, M.; Pelzer, R. Novel evaluation methods for paper machine deposits. Prof. Papermak. **2005**, 1, 36-42.
- Lapierre, L.; Dorris, G.; Pitre, D.; Bouchard, J.; Hill, G.; Pembroke, C.; Allen, J. Use of sodium sulphite for deinking ONP:OMG at neutral pH. Pulp Pap. Can. **2002**, 103(1), 42-45.
- Lapierre, L.; Bouchard, J.; Dorris, G.; Pembroke, C.; Lorette, J.; Allen, J.; Hill, G. Mill trials on near-neutral sulfite deinking : part I. Pulp Pap. Can. **2004**, 105(2), 42-46.
- Lassus, A. Deinking Chemistry. En: Gottsching, L. y Pakarinen, H. (eds.). Papermaking Science and Technology, Book 7, Recycled Fiber and Deinking; Fapet Oy: Jyväskylä (Finlandia), 2000, 241-265.
- Laudone, G.M.; Matthews, G.P.; Gane, P.A.C. Observation of shrinkage during evaporative drying of water-based paper coatings. Ind. Eng. Chem. Res. **2003**, 43(3), 712-719.

- Lee, H.L.; Kim, J.M. Quantification of macro and micro stickies and their control by flotation in OCC recycling process. *Appita J.* **2006**, 59(1), 31-36.
- Lee, H. K.; Ham, C.H.; Lee, S.G. Influence of papermaking system closure on paper properties. *Tappi J.* **2006**, 5(5), 27-31.
- Li, Z.; Zhan, H. The effect of cationic polymers and calcium ions on model secondary stickies stability and depositability. *Prog. Pap. Recycl.* **2005**, 14(4), 6-12.
- Linhart, F.; Auhorn, W.J.; Degen, H.J.; Lorz, R. Anionic trash: controlling detrimental substances. *Tappi J.* **1987**, 70(10) 79-85.
- Liu, J. Charge of papermaking system-what role it plays in paper mills. *Pap. Technol.* **2001**, 42(1), 29-31.
- MacNeil, D.; Sarja, T.; Reunanen, M.; Xu, C.-L.; Holmbom, B. Analysis of stickies in deinked pulp. Part I: methods for extraction and analysis of stickies. *Professional Papermaking* **2006**, 1, 10-14.
- MacNeil, D.; Holmback, A.; Lassus, A.; Hoel, H.; Roring, A.; Holmbom, B. Removal of fatty and resin acids in European deinking processes. *Prog. Pap. Recycl.* **2004**, 14(1), 6-13.
- Mehta, A.; Sain, M.; Ni, Y.; Morneau, D. Chemical additive optimization program: short-cycle clarification of deinking mill alkaline-water loop. *Pulp Pap. Can.* **2004**, 105(3), 43-46.
- Meixner, H.; Auhorn, W.J.; Gercke, M. Tailor-made cationic polymers for fixing detrimental substances of primary and secondary origin. *Papier* **1998**, 52(10A), 36-41.
- Miranda, R.; Blanco, A.; Negro, C.; Tijero, J. Consequences and solutions of water circuit closure in papermaking. 6º Congreso Internacional de Química de la ANQUE "Química y Desarrollo Sostenible", Puerto de la Cruz (Tenerife, España), 5-7 Diciembre, 2006.
- Miranda, R.; Blanco, A. La recuperación de papel en España. *Ingeniería Química* (2008), en prensa.
- Mittal, A.; Iribarne, J.; Rajan, K.G.; Chatterjee, S.G. Buildup of dissolved solids in a paperboard mill with water closure. *Prog. Pap. Recycl.* **2006**, 15(3), 19-32.
- Monte, M.C.; Blanco, A.; Negro, C.; Tijero, J. Development of a methodology to predict sticky deposits due to the destabilisation of dissolved and colloidal material in papermaking – application to different systems. *Chem. Eng. J.* **2004**, 105(1-2), 21-29.
- Monte, M.C. Depósitos adherentes en el proceso de fabricación de papel reciclado. Tesis doctoral. Universidad Complutense de Madrid (España), 2000.
- Montgomery, D.C. *Diseño y Análisis de Experimentos*. Limusa Wiley, México, 2ª Edición (2002).
- Morrow, H.; Horacek, B.; Hale, K.; Rosencrance, S. True Neutral Deinking. *Pap. Age* **2005**, 121(5), 34-35.
- Muvundamina, M. Contaminant characterization from mixed household paper recycling. *Tappi J.* **1997**, 80(9), 129-135.
- Negro, C.; Blanco, M.A.; Gaspar, I.; Tijero, J. El agua en la industria papelera. *Ingeniería Química* **1995**, 319, 137-145.
- Negro, C.; Blanco, A.; Saarimaa, V.; Tijero, J. Optimization of pitch removal by dissolved air flotation in a Eucalyptus kraft mill. *Sep. Sci. Technol.* **2005**, 40(5), 1129-1143.
- Neukum, P.; Renner, K.; Putz, H.-J. 5th CTP-PTS Advanced Training Course on Deinking Symposium, Grenoble (Francia), 23-26 Marzo, 2001; CTP: Grenoble (Francia), 2001, sesión 1.

- Nurmi, M.; Eklund, D. Effect of cationic polyacrylamide on colloidal wood resin. *Pap. Puu-Pap. Timb.* **2000**, 82(4), 331-334.
- Nurmi, M. Studies on the interactions between thermomechanical pulp and cationic polyacrylamide. Tesis doctoral. Abo Akademi University (Finlandia), 2003.
- Nurmi, M.; Wallin, S.; Eklund, D. Interactions between cationic polyacrylamide and TMP. *Wochenbl. Papierfabr.* **2003**, 131(11-12), 678-682.
- Nurmi, M.; Byskata, J.; Eklund, D. Factors influencing flocculation of dissolved and colloidal substances in thermomechanical pulp water. *J. Pulp Pap. Sci.* **2004**, 30(2), 41-44.
- Nurmi, M.; Wallin, S.; Eklund, D. The effect of molar mass and charge density of cationic polyacrylamide on the flocculation of dissolved and colloidal substances in thermomechanical pulp water. *J. Pulp Pap. Sci.* **2006**, 32(1), 43-46.
- Nowak, M.J.; Severtson, S.J.; Wang, X.-P.; Kroll, M.S. Properties controlling the impact of styrenic block copolymer based pressure-sensitive adhesives on paper recycling. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, 42(8), 1681-1687.
- Nylund, J. Cationic Polyelectrolytes on Cellulosic Fibres. Tesis doctoral. Abo Akademi University (Finlandia), 1997.
- Onusseit, H. The influence of adhesives on recycling. *Res. Cons. Recycl.* **2006**, 46(2), 168-181.
- Pang, P.; Deslandes, Y.; Raymond, S.; Pleizier, G.; Englezos, P. Surface analysis of ground calcium carbonate filler treated with dissolution inhibitor. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, 40(11), 2445-2451.
- Paris, J. A system's approach to system closure in integrated newsprint mills. *Pulp Pap. Can.* **2000**, 101(5), 34-42.
- Paris, J.; Dorica, J.; Francis, D.W.; Orccotoma, J.A. System closure in integrated newsprint mills: review of R&D issues. *Pulp Pap. Can.* **1999**, 100(9), 24-28.
- Park, S.-B.; Lee, J.-M.; Eom, T.-J. The control of sticky contaminant with enzymes in the recycling of wastepaper. *J. Ind. Eng. Chem.* **2004**, 10(1), 72-77.
- Patrick, K. Stickies, still a critical concern for today's recycling plants. *Pap. Age* **2006**, 122, 28-31.
- Pelzer, R.; Kenzel, U. Polyacrylamides (PAM) for process water treatment in the production of mechanical printing papers. *Wochenbl. Papierfabr.* **2006**, 134(22), 1320-1323.
- Pernitsky, D.J.; Edzwald, J.K. Selection of alum and polyaluminium coagulants: principles and applications. *J. Water Supply Res. Technol. AQUA* **2006**, 55(2), 121-141.
- Putz, H.-J. Stickies in recycled fiber pulp. En: Göttching, L. y Pakarinen, H. (eds.). *Papermaking Science and Technology, Book 7, Recycled Fiber and Deinking*; Fapet Oy: Jyväskylä (Finlandia), 2000, 441-498.
- Putz, H.-J.; Hamann, A.; Gruber, E. Examinations of sticky origin and sticky removal. *Wochenbl. Papierfabr.* **2003**, 131(14-15), 883-891.
- Rasteiro, M.G.; Garcia, F.A.P.; Ferreira, P.; Blanco, A.; Negro, C.; Antunes, E. The use of LDS as a tool to evaluate flocculation mechanisms. *Chem. Eng. Process.* **2008**, 47(8), 1323-1332.
- Ravnjak, D.; Ilic, G.; Moze, A. Designing water reuse in a paper mill by means of computer modelling. *Chem. Biochem. Eng. Q.* **2004**, 18(1), 13-19.
- Ravnjak, D.; Moze, A. Two approaches to simulation of water loop closure. En: *Simulation and Process Control for the Paper Industry*. J. Kappen y C. Bienert (ed.). Munich, 2004, PTS-MS 441, sesión 6.

- Rienecker, R. Screening of recovered paper stock for the production of graphic papers. Voith Paper (st. SD.05.0004.GB.01) (2001).
- Roring, A.; Wackerberg, E. Characterization of deinking white water – influence on flotation and bleaching efficiency. Pulp Pap. Can. **1997**, 98(5), 17-21.
- Roring, A.; Soede, O.; Hegdal, A.; Rangul, B. 12th PTS-CTP Deinking Symposium Proceedings, Leipzig (Alemania), 25-27 Abril, 2006; PTS: Munich (Alemania), 2006, sesión 10.
- Rosencrance, S. Non-sulfite neutral deinking for recycled fibre. Pulp Pap. Can. **2007**, 108(9), 15-18.
- Rudie, A.W.; Hart, P.W. Mineral scale management. Part II: fundamental chemistry. Tappi J. **2006**, 5(7), 17-23.
- Saarimaa, V.; Sundberg, A.; Holmbom, B.; Blanco, A.; Negro, C.; Fuente, E. Purification of peroxide-bleached TMP water by dissolved air flotation. Tappi J. **2006a**, 5(5), 15-21.
- Saarimaa, V.; Sundberg, A.; Holmbom, B.; Blanco, A.; Fuente, E.; Negro, C. Monitoring of dissolved air flotation by focused beam reflectance measurement. Ind. Eng. Chem. Res. **2006b**, 45(21), 7256-7263.
- Sacia, W.K.; Simmons, J. The effects of changing ONP quality on a newsprint mill. Tappi J. **2006**, 5(1), 13-17.
- Sain, M.; Li, H.; Morneau, D. Chemical-pretreatment of deinking mill waste water prior to DAF. Prog. Pap. Recycl. **2002**, 12(1), 13-18.
- Sarja, T.; Zabihian, M.; Kourunen, J.; Niinimäki. New method for measuring potential secondary stickies in deinked pulp filtrates. Water Sci. Technol. **2004**, 50(3), 207-215.
- Sarja, T.; MacNeil, D.; Messmer, M.; Reunanen, M.; Niinimäki, J. Analysis of stickies in deinked pulp. Part II: distribution of stickies in deinked pulp. Prof. Papermak. **2006**, 1, 15-19.
- Sarja, T. Measurement, nature and removal of stickies in deinked pulp. Tesis doctoral. University of Oulu (Finlandia), 2007.
- Sarja, T.; MacNeil, D.; Huber, P.; Niinimäki, J. Removal of stickies in flotation. Prog. Pap. Recycl. **2007**, 16(3), 5-11.
- Selder, H. LWC paper from 100% deinked pulp: only a vision?. Wochenbl. Papierfabr. **2004**, 132(21), 1304-1306.
- Severtson, S.J.; Duggirala, P.; Carter, P.W.; Reed, P.E. Mechanism and chemical control of CaCO₃ scaling in kraft process. Tappi J. **1999**, 82(6), 167-174.
- Severtson, S.J.; Wang, X.; Kroll, M.S. Development of environmentally benign pressure-sensitive adhesive systems via modification of substrate properties. Ind. Eng. Chem. Res. **2002**, 41(23), 5668-5675.
- Sitholé, B.B.; Filion, D.; Allen, L.H. A Laboratory test to predict deposition in recycled paper making. Proc. TAPPI Recycling Symposium, Chicago (Estados Unidos), 14-16 Abril, 1997; TAPPI Press: Atlanta (Estados Unidos), 367-372.
- Sjöström, J.; Holmbom, B.; Wiklund, L. Chemical characteristics of paper machine deposits from impurities in deinked pulp. Nord. Pulp Pap. Res. J. **1987**, 2(4), 123-126.
- Sjöström, J.; Holmbom, B. A scheme for chemical characterization of deposits in pulp and paper production. Pap. Puu-Pap. Timber **1988**, 70(2), 151-156.
- Spiess, W.; Renner, K. Improving the efficiency of recovered paper screening or how to effectively control stickies. Wochenbl. Papierfabr. **2004**, 132(17), 1002-1009.

- Sundberg, A.; Ekman, R.; Holmbom, B.; Gronfors, H. Interactions of cationic polymers with components in thermomechanical pulp suspensions. *Pap. Puu-Pap. Timb.* **1994**, 76(9), 593-598.
- TAPPI T277 om-07. Macrostickies content in pulp: the "pick-up" method.
- TAPPI T 275 sp-02. Screening of pulp (Somerville equipment).
- Thurley, D.; Niemczyk, B.; Turner, G. Use of dissolved air flotation to clean process water. *Appita J.* **1997**, 50(2), 109-112.
- UNE-EN 643. Lista Europea de Calidades Normalizadas de Papel y Cartón (2002).
- Venditti, R.A.; Chang, H.M.; Copeland, K.L. Evaluation of various adhesive contaminant (stickies) analysis methods for use in old corrugated container recycling plants. *Prog. Pap. Recycl.* **2002**, 11(2), 38-46.
- Venditti, R.A.; Chang, H.; Copeland, K.L. Evaluation of various adhesive contaminant (stickies) analysis methods: tracking stickies concentrations across unit operations in old corrugated container recycling plants. *Prog. Pap. Recycl.* **2005**, 14(2), 9-16.
- Vendries, E.; Pfromm, P.H. Influence of closure on the white water dissolved solids and the physical properties of recycled linerboard. *Tappi J.* **1998**, 81(9), 206-213.
- Wagberg, L.; Odberg, L. The action of polyelectrolytes used for the fixation of dissolved and colloidal substances. *Nord. Pulp Pap. Res. J.* **1991**, 6(3), 127-135.
- Wagberg, L.; Nordqvist, T. Detection of polymer induced flocculation of cellulosic fibres by image analysis. *Nord. Pulp Pap. Res. J.* **1999**, 14(3), 247-255.
- Wang, X.; Zhan, H.; Liu, Q.; Huang, H. Analysis of deposits/stickies on dry section of newsprint machine. *China Pulp Pap.* **2003**, 22(3), 5-8.
- Webb, L.J. Water and wet-end chemistry, *Pap. Technol.* **1991**, 32(6), 30-36.
- Welkener, U.; Hassler, T.; McDermott, M. The effect of furnish components on depositability of pitch and stickies. *Nord. Pulp Pap. Res. J.* **1993**, 8(1), 223-232.
- Wilhelm, D.K.; Makris, S.P.; Banerjee, S. Signature of recalcitrant stickies in recycled newsprint mills. *Tappi J.* **1999**, 82(12), 63-66.
- Xu, Y.; Deng, Y. The buildup of dissolved solids in closed white water systems. *Tappi J.* **2004**, 3(8), 17-21.
- Zhang, X.; Beatson, R.P.; Cai, Y.J.; Saddler, J.N. Accumulation of specific dissolved and colloidal substances during white water recycling affects paper properties. *J. Pulp Pap. Sci.* **1999**, 25(6), 206-210.